

フッ素含有新規ガラスおよびラミックス材料の
創製に関する研究

2014 年 3 月

西村 文宏

謝 辞

本論文を取りまとめるにあたり、博士課程の主指導教員として多大なるご指導を賜りました福井大学産学官連携本部 米沢晋教授に心より感謝申し上げます。

福井大学大学院工学研究科 金在虎講師には、本研究を進めるにあたり様々な援助を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。

福井大学 高島正之名誉教授には、本研究を進めるにあたり様々な援助を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり研究室に配属したばかりの頃、実験やデータ整理等の指導をして下さった浅野淳一氏、岩月佑樹氏をはじめとする院生の方々、更に様々な面で助力下さった研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、博士後期課程への進学を温かく見守っていただいた家族に深く感謝致します。

第 1 章	序論	
1-1	希土類含有酸化フッ化物ガラスとは	1
1-2	光学塩基性について	5
1-3	オージェ電子分光法及び化学状態分析	9
1-4	本論文の概要	10
第 2 章	Tb 含有酸化フッ化物ガラスの光学特性に及ぼす酸素・フッ素比の影響	24
2-1	緒言	24
2-2	実験	25
2-3	実験結果	26
2-3-1	ピークの同定	26
2-3-2	酸素・フッ素に因る蛍光寿命への影響	27
2-3-3	XPS 測定の結果	28
2-4	結言	29
第 3 章	Tb 含有酸化フッ化物ガラスの光学特性に及ぼす網目修飾物質となる 2 価金属の影響	35
3-1	緒言	35
3-2	実験	36
3-3	実験結果	37
3-3-1	CaF ₂ 、SrF ₂ で置換したガラスの蛍光寿命	37
3-3-2	CaF ₂ 、SrF ₂ で置換したガラスの XPS	38
3-3-3	MgF ₂ 、ZnF ₂ で置換したガラスの蛍光寿命	39
3-3-4	MgF ₂ 、ZnF ₂ で置換したガラスの XPS	40
3-4	結言	42
第 4 章	Tb 含有酸化フッ化物ガラスに対する AES を用いた組成及び化学結合状態を分析	54
4-1	緒言	54
4-2	実験	55
4-3	結果	57
4-3-1	定性分析	57
4-3-2	定量分析	58
4-4	結言	62
第 5 章	酸化フッ化物の表面に対する測定	80
5-1	緒言	80

5-2	実験	82
5-2-1	フッ素化による TiO ₂ サンプルの調製	82
5-2-2	触媒特性	82
5-2-3	分散安定性の測定	83
5-2-4	光触媒活性の測定	83
5-3	結果	84
5-3-1	サンプルの特性	84
5-3-2	試料の分散安定性	87
5-3-3	試料の光触媒活性	89
5-4	結言	91
	参考文献	101

第1章 序論

1-1 希土類含有酸化フッ化物ガラスとは

ガラスとは、第一に原子配列が不規則な網目構造を持ち、第二にガラス転移現象を示すものと一般に定義がなされている。原子配列については X 線回パターンをもたないことにより判断される。しかし、ガラスは完全な無秩序構造というわけではなく、原子配列の構造単位ではアニオン種とカチオン種が結合している。この構造単位が長範囲では無秩序に結合している。このように長範囲構造が無秩序なため、ガラスは結晶と異なる特徴的な性質を持つことになる。

第二のガラスの転移現象とは、ガラスを形成する物質を熔融させたものを徐々に温度を下げると、融点 T_m で液体は固化して結晶となる。しかし、融点 T_m で結晶化が起こらないように急速に冷却すると、融液は液体の膨張係数を保ったまま収縮する。この状態は熱力学的に安定な状態とはいえず、過冷却液体と呼ばれる。この過冷却液体がガラス転移温度に達すると過冷却液体はガラスと呼ばれる固体になる。このことがガラスは液体であると呼ばれる所以である。また、過冷却状態の粘度の温度変化を測定すると、粘度は温度の低下に伴い急激に増大する。このことから、ガラスは非常に粘度の高い液体と呼ばれる。ま

た、ガラスは過冷却液体という熱力学的に安定でないものを更に冷却したものであることから、熱力学的に準安定な状態と呼ばれる[1-1]。

以上のようにガラスは液体のような固体のため”ドープ”という方法で種々のイオン種を等方的なマトリクスの中に取り込むことのできる一種の溶媒のような働きをするユニークさがであり、さらに透明性や易成形性、等方性をも利用して種々のデバイス用材料として研究されている。機能性ガラスの実用例としては、近年の通信の大容量化や高スピード化に対応するため、光ファイバーや Er 含有ガラスの光増幅器などがまずあげられる。その他に Nd 含有ガラスに代表されるレーザー発振器用ガラス、各種基板用ガラス、また Eu や Tb などを含むさせた蛍光発光ガラスは広く利用されている。このような光学機能性材料としてだけでなく、ガラスは磁性材料や生体材料、建築部材にいたるまで、人の社会生活にとって無くてはならない材料であり、またこれだけ多種多様に目的とする特性を担持させられることのできる材料も珍しい。ところでこれらのガラスマトリクスの多くは酸化物ガラスである。耐薬品性、耐熱、耐衝撃性にすぐれていることから、酸化物というガラスマトリクスに種々の元素を含むさせ、その元素の特徴を反映させるといった形での研究が非常に多く報告されている。

ガラス組成として一般的によく知られている SiO_2 系だけではなく、リン酸塩、ホウ酸塩、 GeO_2 系ガラスなども酸化物ガラスに属し、それぞれ近赤外線吸収用、

中性子線吸収用のガラスとして利用されている。一方、その低いフォノンエネルギーのため損失が少ないことから、フッ化物ガラスは光通信分野において期待されており研究されている。しかしこの 2 種類のアニオン—酸化物イオンとフッ化物イオン—を同時に含む系はガラスマトリクスとしていくつか研究報告例はあるが積極的に研究はなされていない。そこで私たちはガラスマトリクスとしてこの酸化フッ化物ガラスに着目した。2 種類のアニオンが複合された酸化フッ化物ガラスとは、電気陰性度の異なる酸化物イオンとフッ化物イオンが同時に含まれた系であり、特にすべての元素の中で最も大きな電気陰性度の値を持つフッ化物イオンを含むことから、このマトリクスはガラスに担持させた元素の状態に何らかの変化を与えることが期待できる。また酸化物イオンとフッ化物イオンのバランス、即ち組成を変化させることにより、担持させた元素の状態を連続的に変化させられる可能性もあると考えられる。 これまでにわれわれの研究室では希土類含有酸化フッ化物ガラスについて報告し、この系は希土類を高濃度含有させられることを明らかにしてきた。しかし、 LnF_3 単独では基本的には空気雰囲気、 700°C 前後で加水分解が始まるが、その温度が重希土類ほど低くなる。また、 AlF_3 単独での加熱観察から、その昇華も同温度以上で顕著になる。 $\text{TbF}_3\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系のガラスについて、生成物中のカチオン比率を元に整理した結果を示した。ガラス化した試料について、仕込み比を Fig.1-1 に、

生成物のカチオン比率を Fig.1-2 に示す。これらの結果より仕込み組成によらず、 $\text{Tb} : \text{Al} : \text{Ge} = 2 : 2 : 6$ あたりに偏る結果となった。 Tb 成分の減少は融液近傍に存在するアルミナ部分等への逸散があったものと考えられる。その他、 Al は AlF_3 の昇華による逸散、およびフッ化物の加水分解により生じた HF と GeO_2 が反応して GeF_4 を生成、気化することによる逸散等の現象が複合した結果、最終的にガラス形成に適した組成に変化していったと考えられる。炉内の低温部に Ge を含む析出物が検出されたことや融液を保持した Pt 容器を炉内で支持するアルミナパーツに紫外線を照射したところ Tb^{3+} 由来の緑色の蛍光を確認したことは、前述のようなガラス形成が複数の過程の複合により成り立っていることを示唆している。融液中での TbF_3 や AlF_3 の加水分解や昇華による成分の逸散、生成した HF と容器、炉材との反応による不純物混入の抑制により、精度よく組成制御を行いながらガラス形成を行うために、 AlF_3 の代わりに、網目修飾物質として、加水分解や昇華が起こりにくい BaF_2 を用い、さらに、希土類フッ化物も TbF_3 として加水分解に関する影響を極力取り除き、ガラス形成の過程を検討した。 AlF_3 を用いた場合に比べて BaF_2 を用いることで、生成物中でのカチオン比率の仕込み組成からのずれは小さくすることができた。希土類元素の中で、テルビウムとは原子番号 65 で中希土類に分類され、3 価イオンの原子配置は Ar 殻 + $4f^9 5s^2 5p^6$ である。一般的に希土類は、 $4f$ 電子の外周を $5s^2 5p^6$ が取り巻い

ており、それによる遮蔽効果と 4f 電子の空間的な広がり小さのため、化合物種が変化しても物性には大きな影響が無いといわれている。テルビウムのエネルギー準位を Fig.1-3 にまた、Table 1-1 に遷移準位とその発光波長を示した [1-2]。このような電子配置を持つテルビウムは可視光領域において蛍光発光をすることで広く知られており、多くの研究がなされている。テルビウムが高濃度(1mol%~)であれば 540nm の緑色の蛍光発光、低濃度(~0.1mol%)青色の蛍光発光が強いことがこれまでに報告されている [1-3]。また、有効磁子モーメントは Dy・Ho に次いで 3 番目に大きな値を持つため、磁性材料としても注目されている。以上のことから機能性材料として応用の可能性のあるテルビウムに着目し、これまでに希土類フッ化物を高濃度含有させられるホストマトリクスとして見出してきた $\text{LnF}_3\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系を基本とした $\text{TbF}_3\text{-BaF}_2\text{-MF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ (M : Mg, Ca, Sr, Zn) 系 $\text{TbF}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系を用いて高濃度 TbF_3 含有酸化フッ化物ガラスの合成を試みその組成と光学特性、化学結合状態について検討した [1-4]。

1-2 光学塩基性について

本研究ではこれら異なる原材料からなるガラスについて同じパラメータで比較

するために光学塩基性をと呼ばれるパラメータを導入した。一般的に塩基度といえば Lewis の定義が知られている。これは、電子対を受け取るものを酸、電子対を供与するものを塩基と定義している。これから更に一般化した定義に Usanovitch の定義があり、ここでは塩基度はアニオンの電子供与性の度合いを意味し、酸化フッ化物ガラスでは酸化物イオンとフッ化物イオンの電子供与性を意味する。ガラスの化学的性質、光学的性質、電磁氣的性質など電子が関与するほぼ全ての性質は塩基度と密接な関係にある。

ガラスの塩基度を実験的に求める方法には酸化物イオンの活量測定、微量添加金属イオンの光吸収スペクトル測定、電子スピン共鳴スペクトル測定などが提案されている。J.A.Duffy と M.D.Ingram は ns^2 電子配置を持つ Tl^+ , Pb^{2+} 及び Bi^{3+} の $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 遷移による紫外線吸収ピークがガラス組成に対して敏感に変化することに注目し光学塩基性を提案した。吸収ピークの波数の化学シフトはプローブイオンの外殻電子密度の変化に基づく現象であり、ガラスマトリクスからプローブイオンに供与される電子の量的変化に対応する。この考えに基づき彼らは吸収ピークの波数の化学シフトでガラスマトリクスの光学塩基性度を定義した。また、酸化物イオンの光学塩基性度 Λ は相互作用をもつカチオンの種類とその量により決定されるとの考えから次の経験式を提案した。光学塩基性は初め酸化物ガラスに対して考案されたものだが、後に J.A.Duffy により、フ

ッ化物及び酸化フッ化物ガラスに拡張された。また、光学塩基性はガラスマトリクス中のアニオン種の分極状態を示す指標と捉えることもできる。加えて、光学塩基性とガラスマトリクスの持つフォノンエネルギーは対応しており、光学塩基性が大きくなることはフォノンエネルギーが小さくなることを表す[1-7～1-9]。今回はポーリングの電気陰性度、カチオン種の価数及び混合比を用いた計算式により求めた。今回用いたのは下式(i)～(v)である。

$$A_o = \frac{0.75}{\chi - 0.25} \dots\dots(i) \quad \gamma_o = \frac{1}{A_o} \dots\dots(ii) \quad \gamma_o = 1.36(\chi - 0.26) \dots\dots(iii)$$

$$\gamma_F(\text{fluoride system}) = 2.3\gamma_o(\text{oxide system}) \dots\dots(iv)$$

$$A_{(x)} = \frac{\left(\frac{1}{2}aN_A A_A + \frac{1}{2}bN_B A_B + \Lambda \right) + (cN_C A_C + dN_D A_D + \Lambda)}{\left(\frac{1}{2}aN_A + \frac{1}{2}bN_B + \Lambda \right) + (cN_C + dN_D + \Lambda)} \dots\dots(v)$$

Λ : 光学塩基性度 γ : 塩基性緩和能 χ : Pauling の電気陰性度 A,B,C,D, : 酸化物又はフッ化物の種類 a,b,c,d, : カチオン種 1 個あたりの酸素又はフッ素の個数 N : 酸化物又はフッ化物の含有率 x : MF₂ の混合率 mol%

計算手順を説明するにあたり、 $10\text{TbF}_3\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}10\text{ZnF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}60\text{GeO}_2$ の組成を例とする。はじめに、各カチオン種の電気陰性度を調べる。Table 1-2 に各々のポーリングの電気陰性度をしめす。それを元に式(i)、(ii)又は(iii)を用い単純酸化物の場合の光学塩基性 Λ_o 及び塩基性緩和能 γ_o を計算する。次に式(iv)を用いて、単純フッ化物の場合の塩基性緩和能 γ_F を求め、さらに式(ii)を使い単純フッ化物の光学塩基性 Λ_F を計算する。今回使用した数値は化学図録に記載されたものを用いた[1-10]。これらの計算結果を Table 1-3 に示す。次に、試料の組成から各元素のモル比を計算し、それぞれの価数と各モル比を掛け合わせたものを係数 n_i とする。そして、各係数と各光学塩基性 Λ_i を掛け合わせたものを用意する。ここまでの計算結果を Table 1-3 に示す。最後に、式(v)に従い分母にアニオン種のモル数を代入し、分子には各係数と光学塩基性の積の和を代入することで、多カチオン酸化フッ化物ガラスの光学塩基性 $\Lambda_{(x)}$ を計算できる。

$10\text{TbF}_3\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}10\text{ZnF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}60\text{GeO}_2$ の場合の計算例を示す

$$\Lambda_o = \frac{0.75}{1.10 - 0.25} = 0.88 \quad \gamma_o = \frac{1}{0.88} = 1.13 \quad \gamma_F = 2.3 \times 1.13 = 2.61 \quad \Lambda_F = \frac{1}{2.61} = 0.38$$

$$\Lambda_{(10)} = \frac{11.51 + 10.03 + 4.83 + 7.83 + 58.06}{100 + 120} = 0.419 \quad (\text{v}) \text{へ代入した結果}$$

1-3 オージェ電子分光法及び化学状態分析

これまで、化合物の化学結合状態を分析する方法として **XPS** が多用されている。しかし **XPS** では **X** 線を照射し、出てきた光電子を観察するため、試料が導電性でないものでは試料が正に帯電し、正しいスペクトルの妨げることが問題となっていた。また、**AES** による測定では、電子線照射によって出てきたオージェ電子を観察するため導電性の小さいガラスやセラミックスでの測定が難しかったが、試料を傾ける手法を用いることで電荷状態を安定させスペクトル分析を可能とした[1-11～1-13]。

オージェ電子分光法 (**AES** : Auger Electron Spectroscopy) は、固体試料に電子線を照射し、発生するオージェ電子の運動エネルギーを測定して、元素の組成分析や化学状態分析を行う分析方法である。電子ビームは微小領域に収束して試料面上を走査できる。このため、**AES** では二次電子像で表面の形態を観察しながら組成分析が可能で、形態と組成の相関性の高い空間分解能で、測定できることが特徴である。近年の **FE** 型電子銃の開発による空間分解能の改善や、検出器の改善による分析感度及び分析エネルギー分解能の改善などにより局所領域の組成分析及び状態分析への応用が可能になった。

オージェ電子の発生原理は、試料に電子ビーム(通常は数 keV～数十 keV)を照

射すると、Fig.1-4 に示したように、試料原子内の内殻励起、例えば K 殻励起が起こる。K 殻励起状態はより浅い殻例えば L 殻からの電子の遷移によって緩和される。しかし、エネルギー差($E_K - E_L$)の解消のために更なる緩和が必要で、a) 電子放出に緩和、又は b) X 線放出による緩和がおこる。b)の場合に放出された電子をオージェ電子とよび、a)の過程で放出される X 線は特性 X 線と呼ばれる。

AES 測定では、数 keV～数十 keV の電子ビームを用いるため、Fig.1-5 に示したように電子ビームの進入深さは 1 μ m 程度に達する。特性 X 線を用いた EDX 測定では、特性 X 線の発生領域も 1 μ m 程度であるため、空間分解能が 1 μ m 程度になる。しかし、Auger 電子では試料表面からの脱出深さが 10nm 程度であるため、EDX 測定よりも高い空間分解能での測定が可能となる[1-14]。

1-4 本論文の概要

本研究では $\text{TbF}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系及び $\text{TbF}_3\text{-BaF}_2\text{-MF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系(M : Mg, Ca, Sr, Zn)ガラスの構造評価や特性評価を行うことで機能性材料への応用の可能性について検討した。特に、テルビウム含有酸化フッ化物ガラスの光学特性とガラスの組成の関係について調査した。

第 2 章および第 3 章では、原料混合物を十分な乾燥の後白金製容器に充填し、

Fig.1-6 のような筒状電気炉にてアルゴン雰囲気中で 1200°C まで昇温し、融解状態を 90 分間維持した後、窒素雰囲気中約 120 °C /秒の速度で冷却して、ガラス試料を作製した。これは一般的な熔融急冷によるガラスの作製方法であり、ローラー挟み込みなどの特別な方法と異なり、特殊な冷却機器を必要としない。生成物のガラス化は、目視による透明性および DSC に T_g が現れること、XRD スペクトルに明確で鋭い回折ピークが出現しないことにより判定した。両章を通じて、こうして作製した新しい組成のガラスについて、組成や組織が希土類の光学特性に与える影響を調べた結果、一般的に外部場の影響を受けにくいとされる f_n-f_n 遷移による発光がマトリクスの調整による影響を受けることがわかった。また、AES による測定においても仕込み量を良く反映した結果を得ることが出来た。

第 2 章では TbF_3 - Tb_4O_7 - BaF_2 - AlF_3 - GeO_2 系のガラスについて TbF_3 と Tb_4O_7 を置換する形で試料の調整を行い、テルビウム含有酸化フッ化物ガラス中の酸素-フッ素の比率を変化させ、アニオン比率が光学特性に及ぼす影響について調べた。光学特性については、 Tb^{3+} の 5D_4 - 7F_6 の遷移に対応する 544nm の蛍光に対して蛍光寿命の測定を行った。評価を行う上で光学塩基性と言うパラメータを導入し異なる成分からなるガラス系の比較を可能にした。また、得られたガラスについて XPS を用いてガラスの化学結合状態の分析を行なった。これらの

結果より、ガラスマトリクス中のフッ素の含有量を増やすことでフォノンエネルギーが小さくなり、蛍光寿命を短くできることがわかった。

第 3 章では $\text{TbF}_3\text{-BaF}_2\text{-MF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系 ($\text{M} : \text{Mg, Ca, Sr, Zn}$) ガラスのようにガラスマトリクス中の Ba を様々なカチオン種で置換し、イオン半径やポーリングの電気陰性度が光学特性に与える影響を調べた。例えば、 Ca と Sr ではポーリングの電気陰性度は同じでイオン半径が異なることを利用して Ca や Sr で Ba を置換したガラスを作製することで、イオン半径の影響を調べた。その結果、イオン半径の小さなカチオン種を含ませることで蛍光寿命が長くなることがわかった。このように異なる組成のガラス系を比較することで希土類含有酸化フッ化物ガラス中で網目修飾の役割を担っている Ba 及び Mg, Ca, Sr, Zn が与えるそれぞれ影響を調べた。以上第 2 章、第 3 章の結果よりテルビウム含有酸化フッ化物ガラスの機能性ガラスを作製する際の指針の作成とガラス中でのカチオンの振る舞いについての知見を得ることができた。

第 4 章では $\text{TbF}_3\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系と $\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系のガラス中の TbF_3 または Tb_4O_7 と GeO_2 を置換し、よりダイナミックにガラスマトリクスを変化させたガラスについて AES を用いた組成及び化学結合状態を分析し、そ

の結果をもとに酸化フッ化物ガラスのネットワーク構造を議論した。これまでにガラスに対して XRF や XPS によって化学状態分析に対するアプローチが試みられてきたが、XRF ではフッ素の信号強度が低いことや、XPS では絶縁体に対する分析ではチャージアップの検討などの問題があったが AES ではそれらの問題点を解決し、精度良く測定を行えた。その結果より、XRF や XPS とは異なり、ガラスマトリクスの特クトル全体を用いた解析や定量分析を行なうことが出来た。

第 4 章までで述べた絶縁体固体化合物の状態分析に関する計測手法は、様々な材料に関する研究に応用できる。その一例として、第 5 章では、酸化フッ化物の表面に対する測定として、F₂ ガスを用いてフッ素化された TiO₂ に対して行った測定および解析の結果を記す。TiO₂ 粒子の分散性や光触媒性は、常温低圧 (25°C、50.5kPa 未満) で表面をフッ素化することで改善することがわかった。これらフッ素化された TiO₂ ではフッ素化される前の TiO₂ (平均粒径 2.5×10³ nm, ゼータ電位：-19mV) に比べ平均粒径が 1/11 に、ゼータ電位では 1.5 倍高い値となった。

TiO₂ の光触媒活性に大きく影響する紫外線-可視光での吸収波長について、フッ素化に伴いチタンの価数が Ti⁴⁺ から Ti³⁺ となる変化が見られた試料では、500nm を端とする領域に広がった。また、紫外光を 4 時間照射した後のメチレ

ンブルー分解率が、未処理 TiO_2 が 18% だったのに対して、フッ素化されたものでは分解率が 73% とはるかに高い値を示した。フッ素化温度を 200°C とした試料では TiOF_2 が生成し、分散安定性や光触媒活性が未処理のものとは比べ低くなった。以上のことより、分散安定性と光触媒活性を考慮した表面フッ素化処理を行うには、 $0 < x < 0.5$, $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ になるように TiO_2 のフッ素含有量を制御する必要がある。XPS 測定はこれらの基礎となる極表面での価数変化についての重要な情報を与えた。

以上、各章の内容をまとめて、「フッ素含有新規ガラスおよびセラミックス材料の創製とキャラクタリゼーション」として記す。

Table1-1 Transition and wave length of each peaks.

No.	Transition	Emission wave length / nm
i	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	488
ii	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	544
iii	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$	588
iv	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$	620

Table1-2 parameter of optical basicity

電気陰性度 χ		Λ_{O}	γ_{O}	Λ_{F}	γ_{F}
Tb	1.10	0.88	1.13	0.38	2.61
Ba	0.90	1.15	0.87	0.50	1.99
Zn	1.60	0.56	1.80	0.24	4.14
Al	1.50	0.60	1.67	0.26	3.83
Ge	1.80	0.48	2.07	0.21	4.75

Table 1-3 ration of sample

	mol比率	Tb	Ba	Zn	Al	Ge	F	O
TbF ₃	10	10					30	
BaF ₂	10		10				20	
ZnF ₂	10			10			20	
AlF ₃	10				10		30	
GeO ₂	60					60		120
Total (Total moles in glass matrix)	100	10	10	10	10	60	100	120
Λ_i		0.38	0.50	0.24	0.26	0.48		
Coefficient(n_i)=total \times valence		30	20	20	30	120		
$n_i \Lambda_i$		11.51	10.03	4.83	7.83	58.06		

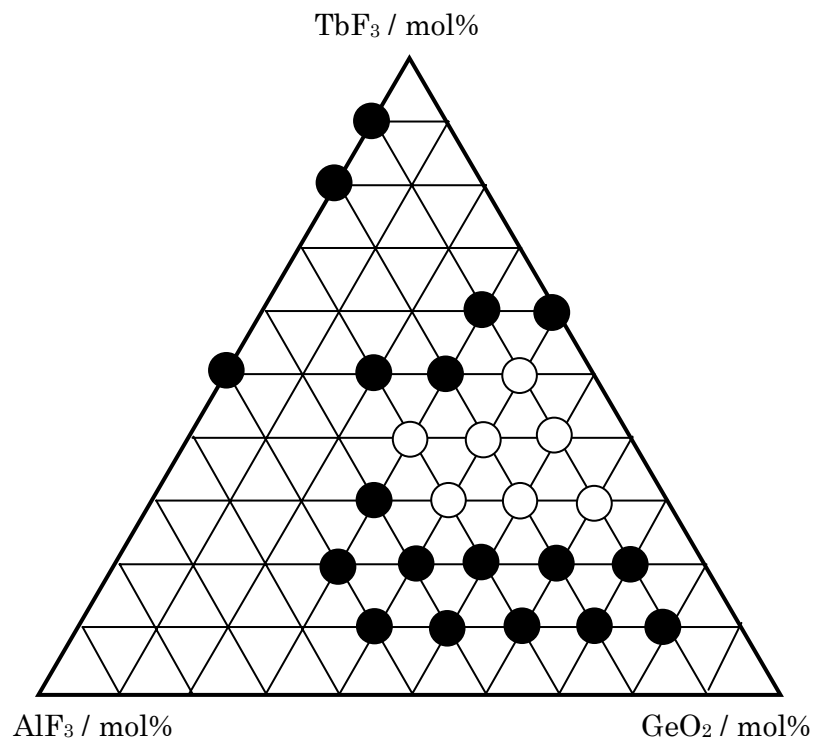


Fig.1-1 Phase diagram of TbF₃-AlF₃-GeO₂ system shown by nominal composition. Closed and open circles respectively indicate crystal and glass phases.

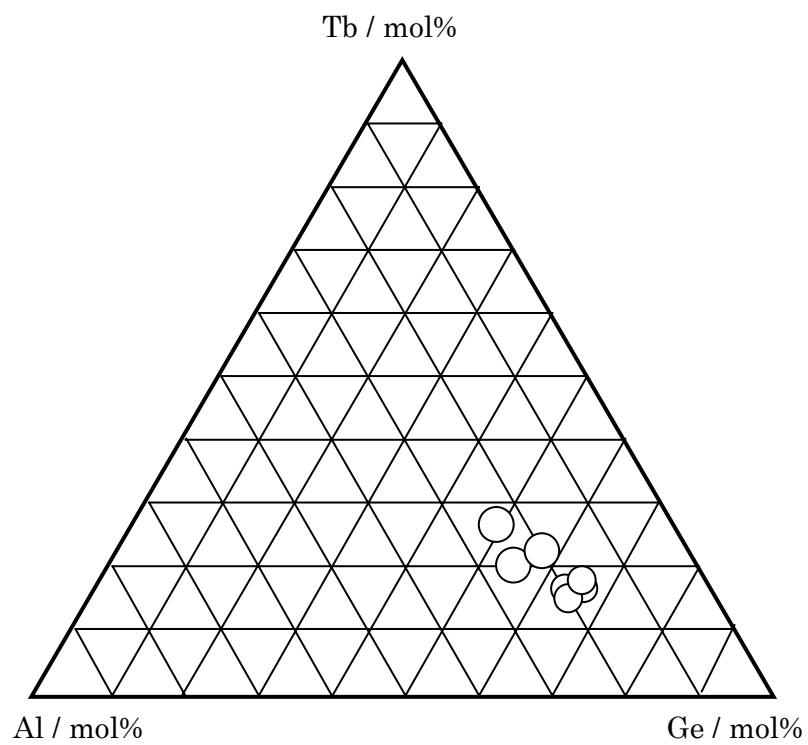


Fig. 1-2 Cationic composition in the glass of TbF₃-AlF₃-GeO₂ system glasses measured by EPMA.

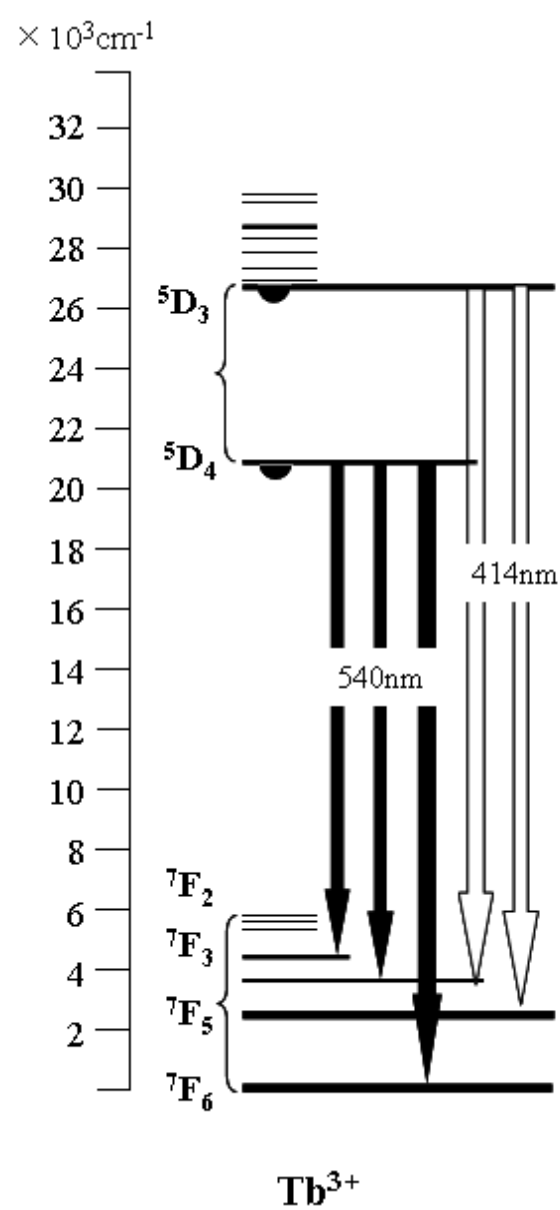


Fig.1-3 Tb^{3+} ion energy level diagram

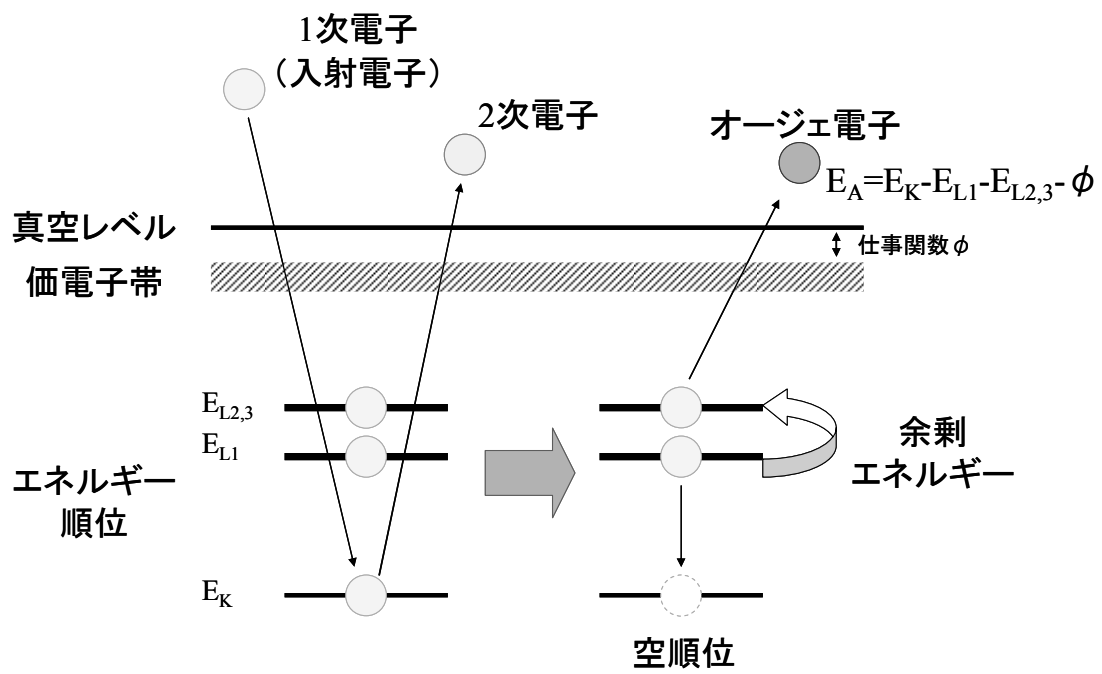


Fig.1-4 measurement principle

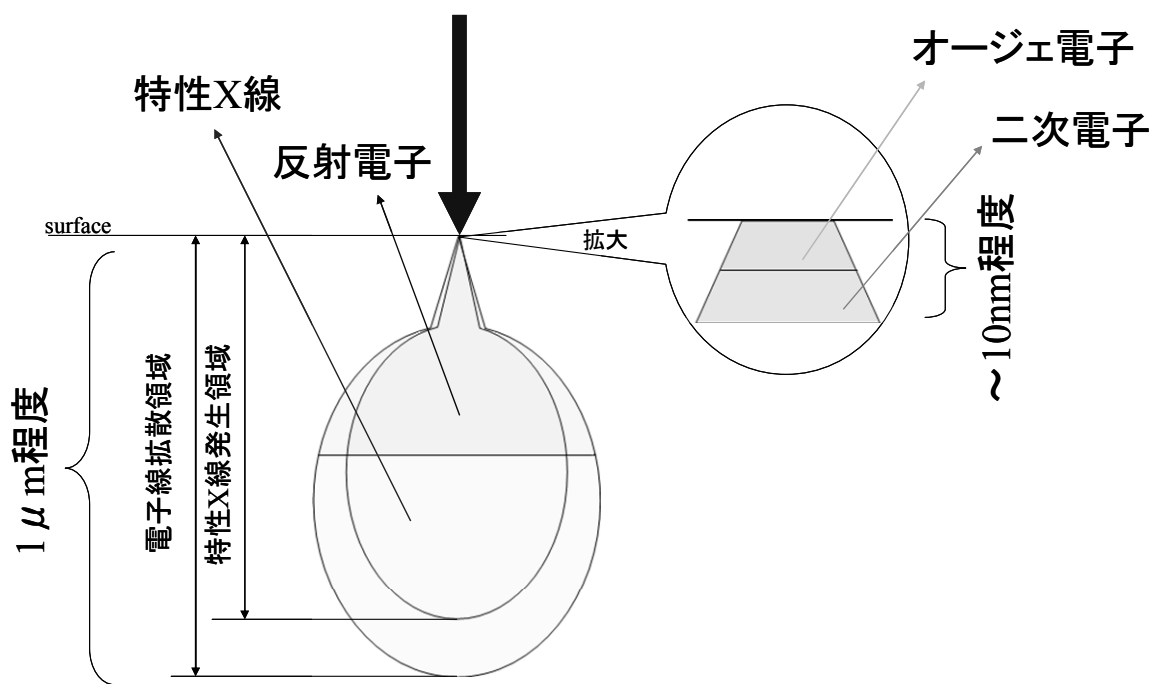


Fig.1-5 measuring range

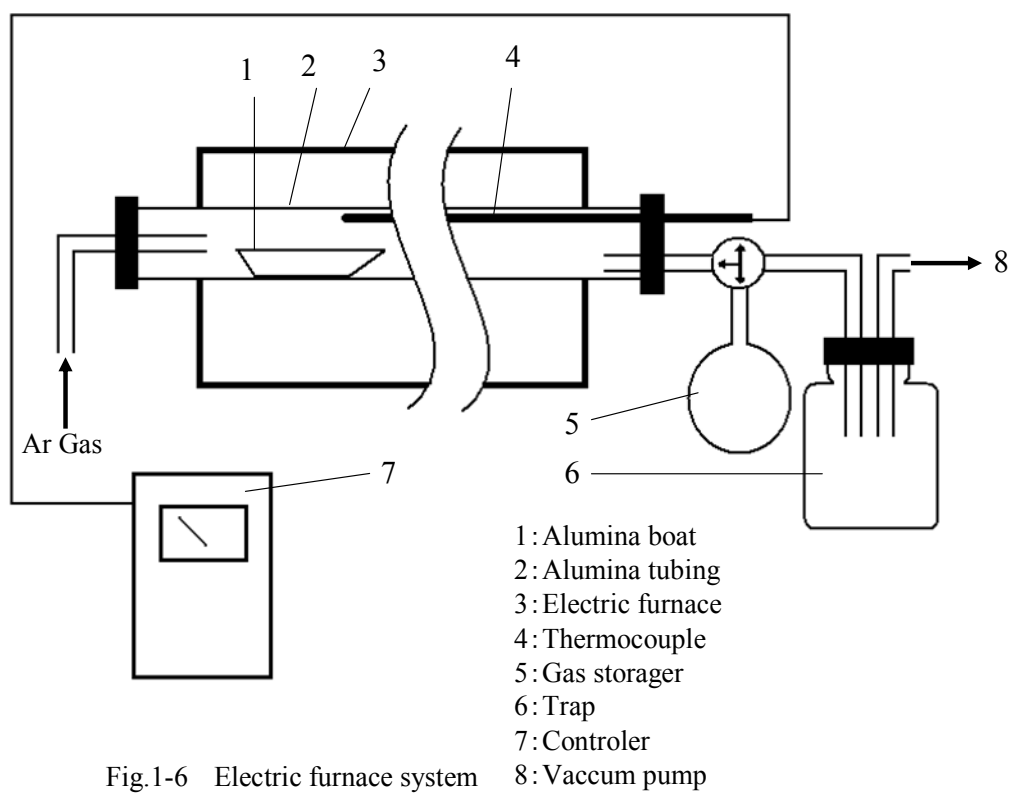


Fig.1-6 Electric furnace system

第2章 Tb 含有酸化フッ化物ガラスの光学特性に及ぼす酸素-フッ素比の影響

2-1 緒言

一般的なガラスは、成分の違いにより酸化物ガラスと非酸化物ガラスに分類できる。非酸化物ガラスの中でも、フッ化物ガラスは光通信で用いられる光学材料として注目されているが、熱や湿度に対して弱いという欠点がある。一方、酸化物ガラスは熱や薬品に対して強いのだが通信帯域の光を吸収してしまうという欠点があるので通常は汎用ガラスとして用いられる。酸化フッ化物ガラスとはこれらの機能をハイブリッドしたものであり、新たな光学材料の創出に繋がるものと考えている。希土類元素は、レーザー発振材料、蛍光材料、フェラデー素子などを始めとする光学材料や磁性材料として様々な分野で応用されている。光学的機能性の発現は希土類特有の $5s5p$ 電子により外界から遮蔽された $4f$ 電子によるものであることから、 $4f$ 電子を制御することが希土類の状態を制御できることになる。希土類元素を含有した酸化物ガラスやフッ化物ガラスは、 $4f$ 軌道に部分的空位をもつことによる、アップコンバージョンなどの特徴的な光学特性や磁氣的性のため多くの研究が進んでいる[2-1~2-3]。特にテルビウムを含むものは $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ の遷移による緑色領域の蛍光発光材料として知られてい

る。本研究室では希土類元素を高濃度に含み、酸化物イオンとフッ化物イオンの2つのアニオンがハイブリッドしたガラスの合成方法を確立してきた。本研究では、発光中心として Tb^{3+} を用いた酸化フッ化物ガラスをテルビウム酸化物とテルビウムフッ化物を用いることで、ガラスマトリクス中のアニオンのバランスを変化させ Tb^{3+} の発光に及ぼす影響について検討した。その際に、異なるガラスマトリクスを評価していく上で光学塩基性というパラメータを用い検討を行なった。

2-2 実験

$x\text{Tb}_4\text{O}_7-(10-4x)\text{TbF}_3-20\text{BaF}_2-10\text{AlF}_3-60\text{GeO}_2$ ($x=0-2.5$)において原料を所定のモル比でとり、Ar 雰囲気中でアセトンに分媒とし、アルミナ製乳鉢を用いて粉碎・混合し、12 時間以上真空乾燥($\sim 0.1\text{Pa}$, 150°C)後、Pt 容器に詰めた。Ar 雰囲気中において、 1200°C で融解(昇温 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 、90 分間保持)させた。その後、液体窒素を含浸させたモレキュラーシーブにより急冷した。生成物については X 線回折測定(SHIMADZU 6100)によって非晶質であること、示差走査熱量測定(Seiko Instruments DSC6300)によってガラス転移点の確認を行い生成物がガラスであることを確認した。Table 2-1 に今回の試料の組成を載せた。その後、

ガラス試料の蛍光発光スペクトル、蛍光寿命について測定した。蛍光発光測定の測定条件は励起波長：366nm、測定範囲：300nm から 700nm、蛍光寿命については励起波長を 366nm とし最も強く表れた、 Tb^{3+} の $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4(545\text{nm})$ の蛍光ピークに対して行なった。

2-3 実験結果

2-3-1 ピークの同定

Fig.2-1 について、図に示したような蛍光発光スペクトルを確認できた。それぞれのピークは低エネルギー側から順に(i)491nm [$\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$], (ii)545nm [$\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$], (iii)587nm [$\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$], (iv)623nm [$\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$]となり、これらは Tb^{3+} に由来するものと同定できた。Table2-2 に一覧を示す。テルビウムは、 Tb^{3+} の状態であれば蛍光を示すが、 Tb^{4+} の状態では遷移準位の関係から蛍光を示さないことが知られている。また、 Tb^{3+} と Tb^{4+} が混在した場合も Tb^{3+} 側から Tb^{4+} 側へエネルギーが移動し、蛍光を示さない過程を経ることが知られている。このことから、+3 価と+4 価が混合した Tb_4O_7 を原料に用い場合、テルビウムがガラスマトリクスに取り込まれる際には+3 価になるものと考えら

れる。また、アニオンの混合比は発光スペクトルに影響を与えないことがわかった。[2-4、2-5]

2-3-2 酸素・フッ素に因る蛍光寿命への影響

Fig.2-2 に蛍光寿命の結果を示す。横軸に光学塩基性を取り、縦軸を蛍光寿命とした。図中(a)～(e)はそれぞれ、 $x\text{Tb}_4\text{O}_7\cdot(10-4x)\text{TbF}_3\cdot 20\text{BaF}_2\cdot 10\text{AlF}_3\cdot 60\text{GeO}_2$ (a : $x = 0$), (b : $x = 0.625$), (c : $x = 1.25$), (d : $x = 1.875$), (e : $x = 2.5$)のガラスを表している。また、(f)は TbF_3 単体での蛍光命を示した。はじめに、ガラスマトリクスの光学塩基性を計算した結果、 TbF_3 の割合を増やすことで、光学塩基性は小さくなった。これは、同じ物質の酸化物とフッ化物を比較した場合、フッ化物の光学塩基性が小さいためである。Fig.2-2 より、ガラスマトリクス中のフッ素の含有量が増えることで蛍光寿命が短くなることがわかった。これはガラスマトリクス中のフッ素が増えることによりフォノンエネルギーが小さくなったためと考えられる。フォノンエネルギーが小さくなることは、ガラスマトリクスの熱振動が小さいことを表しており、熱振動によるエネルギーの損失が小さくなった結果、無輻射遷移確率が大きくなり、エネルギーが光子として速やかに放出されたため、蛍光寿命が短くなったと考えられる。また、光学塩基性が

小さいことは、フォノンエネルギーが小さいことを示すので、計算結果とも合っていた。一方、 TbF_3 のみ場合テルビウム含有酸化フッ化物ガラスに比べ光学塩基性が小さいにもかかわらずテルビウム含有酸化フッ化物ガラスよりも長い蛍光寿命を示した。これは、 TbF_3 が結晶のため、格子エネルギーが異なるためと考えられる。[2-6]

2-3-3 XPS 測定の結果

Fig.2-3, Fig.2-4 に XPS 測定の結果を示す。Fig.2-3, Fig.2-4 のスペクトルはそれぞれ $\text{O}1\text{s}$ スペクトル、 $\text{F}1\text{s}$ スペクトルを示しており、上から順に TbF_3 を徐々に Tb_4O_7 で置換しフッ素の含有量を減らしたガラスを示している。まず Fig.2-3 について、ピークトップの位置を見ると(c)までは高エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、ガラスマトリクス中でフッ素よりも共有結合性の強い酸素が増えた結果、結合性が共有性によったためと考えられる。更に Tb_4O_7 を増やしガラスマトリクス中の酸素を増やすとピークトップは低エネルギー側へシフトし、もとの位置へ戻った。このことから、アニオンバランスの及ぼす影響は単調でないことがわかった。次に Fig.2-4 より同ガラスの $\text{F}1\text{s}$ ピークに着目するとこちらも、はじめ高エネルギー側へピークトップがシフトしたのち、

ピークトップは低エネルギー側へシフトした。[2-7]

2-4 結言

TbF_3 と Tb_4O_7 をガラスマトリクスに対してカチオン種の実モル比率が一定になるようにアニオン種のバランスを変化させ、フッ素の含有量を増やすと蛍光寿命が短くなることが確認できた。このことから外部場の影響を受けにくいといわれている f_n-f_n 遷移について 545nm ($\text{Tb}^{3+} : {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) の蛍光寿命に関しては影響を受けることがわかった。また、一般に知られているようにスペクトルについては影響を受けないことが確かめられた。

今回作製したテルビウム含有酸化フッ化物の蛍光スペクトルから、原料として+3 価と+4 価のテルビウムが混合した Tb_4O_7 を用いてガラスの作製を行なっても、ガラスマトリクス中でテルビウムイオンは+3 価をとっていることが、蛍光スペクトルから示された。

テルビウム含有酸化フッ化物ガラスにおいて、その原料を調整しアニオン種のバランスを変化させることで蛍光寿命の制御が可能であることがわかった。

Table 2-1 Sample names and components of $x\text{Tb}_4\text{O}_7 \cdot (10-4x)\text{TbF}_3 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$
glasses ($x=0-2.5$)

Sample name	Compornent				
	TbF_3	Tb_4O_7	BaF_2	AlF_3	GeO_2
a	0	2.5	20	10	60
b	2.5	0.625	20	10	60
c	5	1.25	20	10	60
d	7.5	1.875	20	10	60
e	10	0	20	10	60

(mol%)

Table 2-2 Transition and wave length of each peaks.

No.	Transition	Emission wave length / nm
i	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$	488
ii	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$	544
iii	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$	588
iv	$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_2$	620

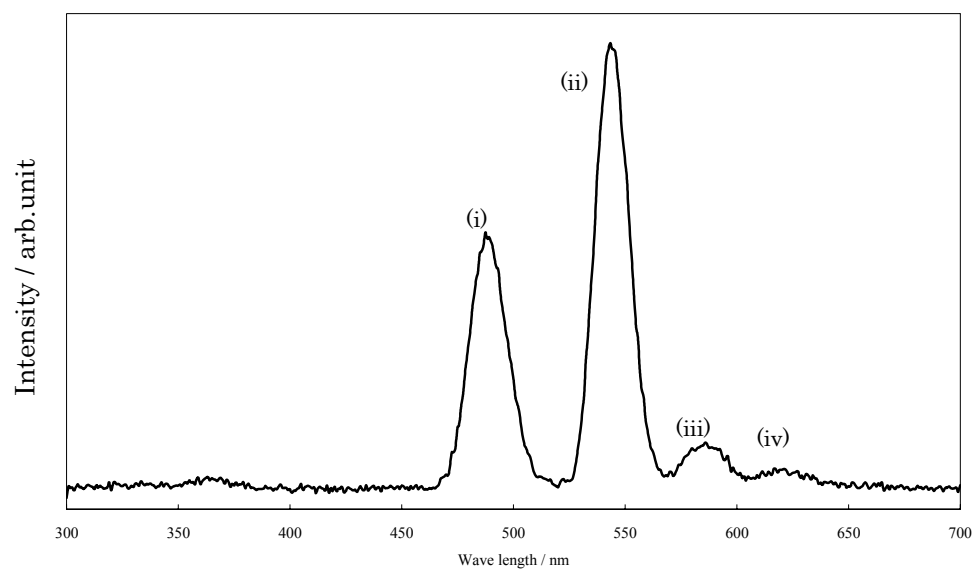


Fig.2-1 fluorescence spectra of 10TbF₃-20BaF₂-10AlF₃-60GeO₂ glass

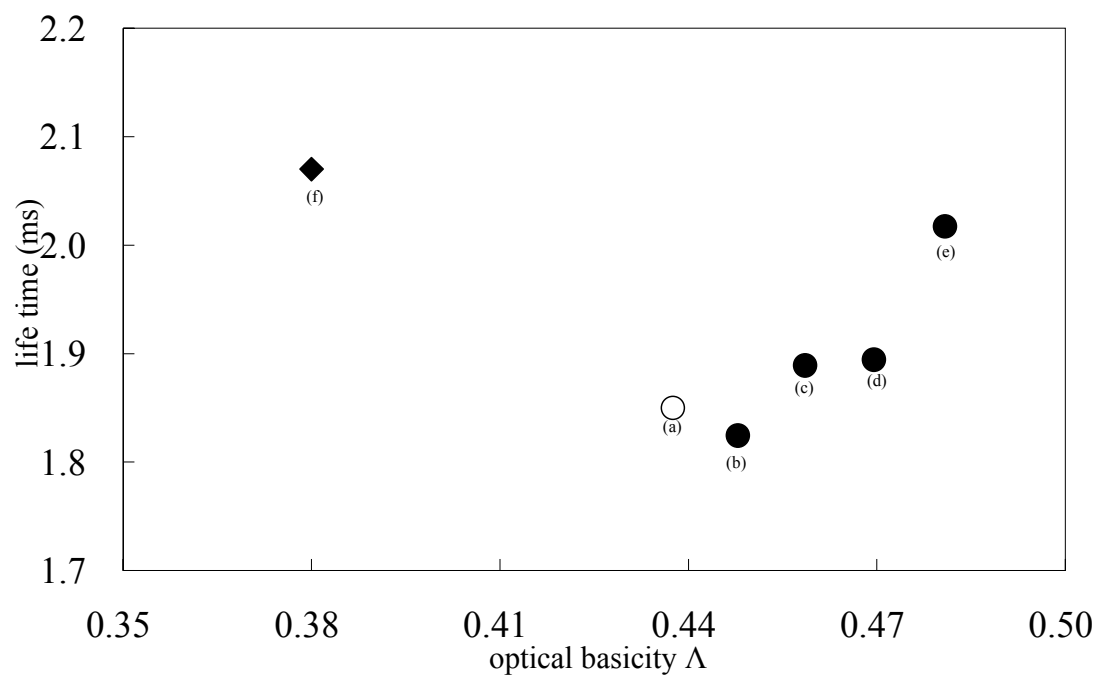


Fig.2-2 Fluorescence Life time of $(10-4x)\text{TbF}_3 \cdot x\text{Tb}_4\text{O}_7 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$.
 {(a) : $x=0$ (b) : $x=0.625$ (c) : $x=1.25$ (d) : $x=1.875$ (e) : $x=2.5$ } (f) TbF_3

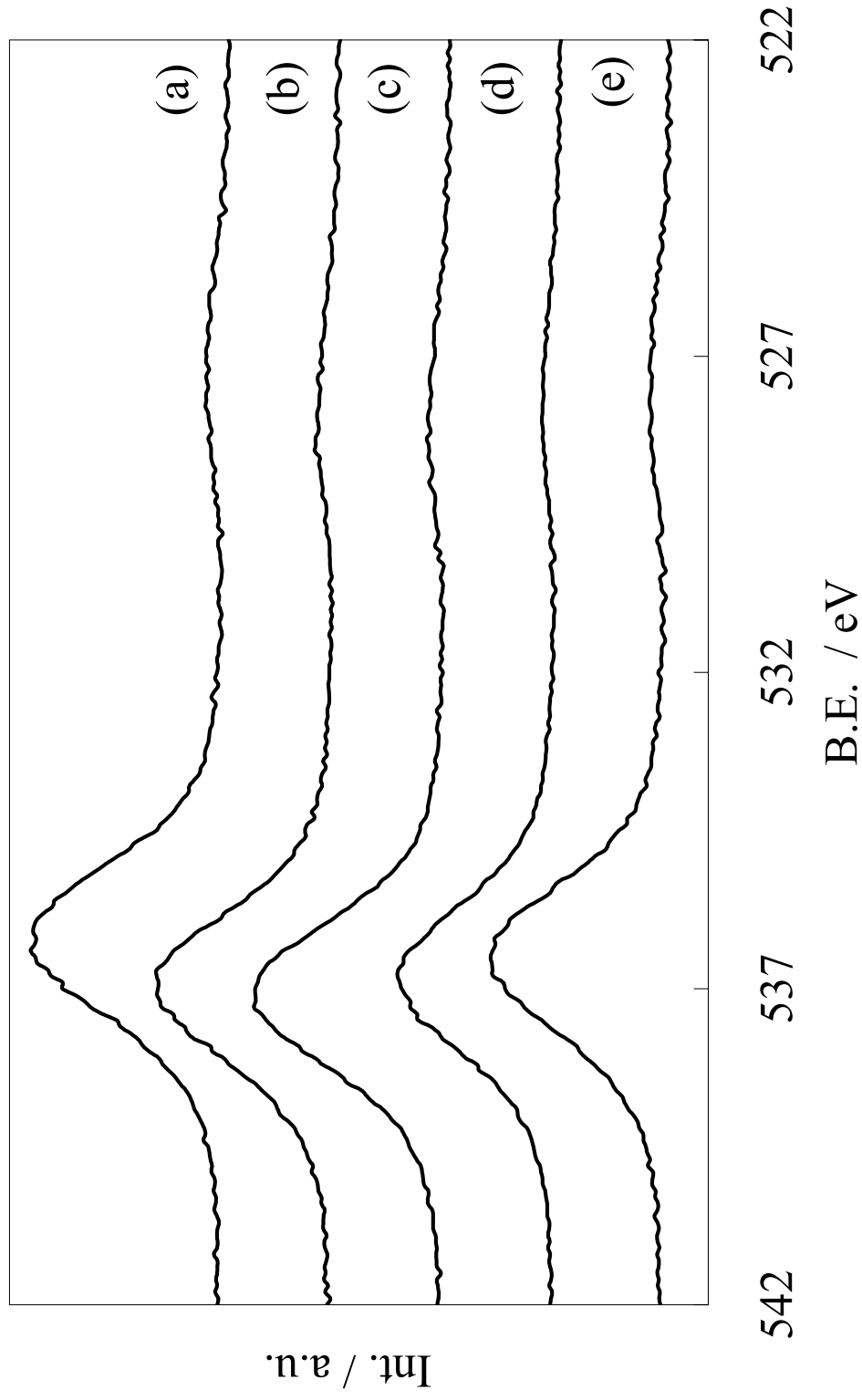


Fig.2-3 XPS O1s spectrum of $(10-4x)\text{TbF}_3-x\text{Tb}_4\text{O}_7-20\text{BaF}_2-10\text{AlF}_3-60\text{GeO}_2$. {(a) : $x=0$ (b) : $x=0.625$ (c) : $x=1.25$ (d) : $x=1.875$ (e) : $x=2.5$ }

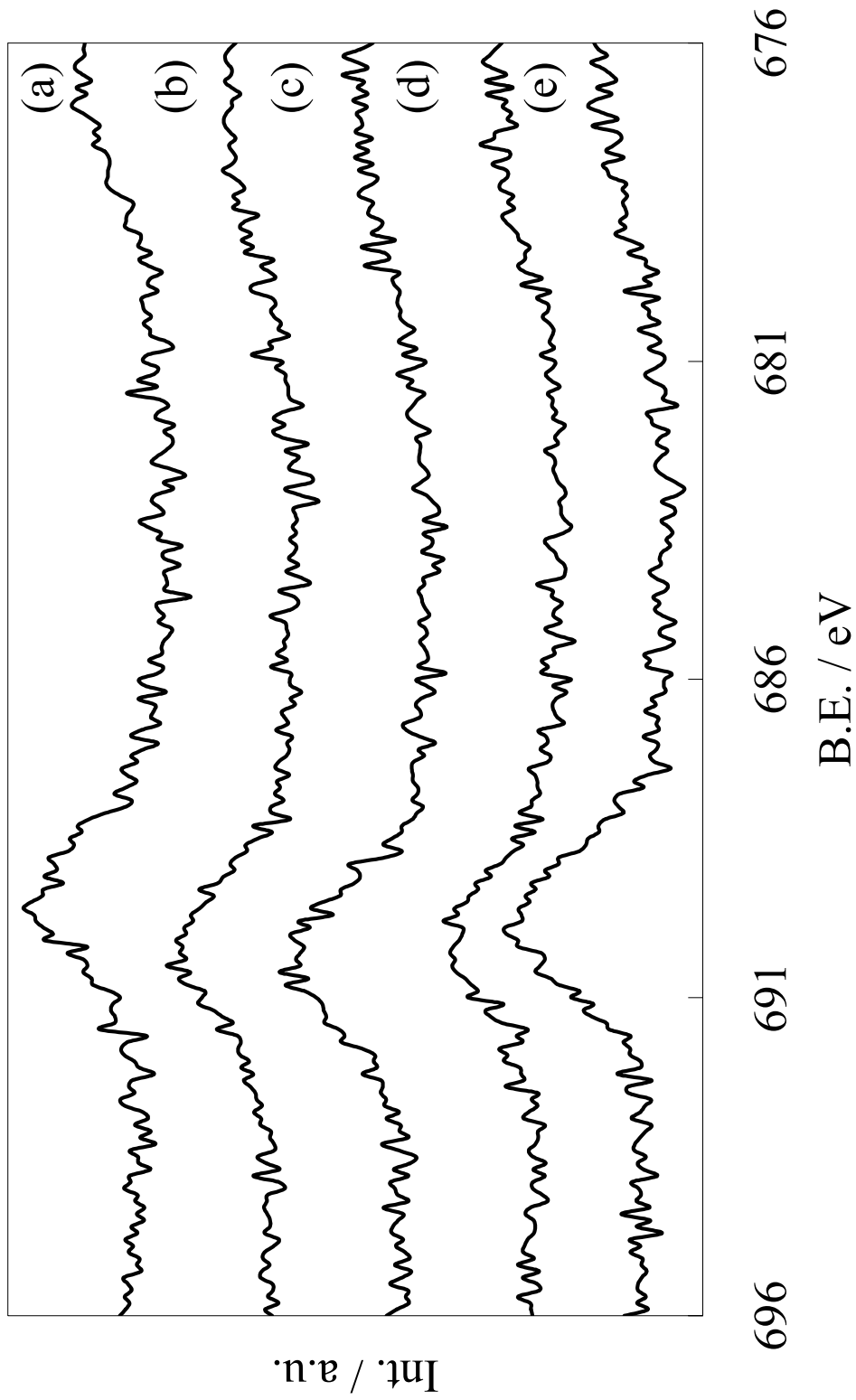


Fig.2-4 XPS F1s spectrum of $(10-4x)\text{TbF}_3-x\text{Tb}_4\text{O}_7-20\text{BaF}_2-10\text{AlF}_3-60\text{GeO}_2$. {(a) : $x=0$ (b) : $x=0.625$ (c) : $x=1.25$ (d) : $x=1.875$ (e) : $x=2.5$ }

第3章 Tb 含有酸化フッ化物ガラスの光学特性に及ぼす

網目修飾物質となる 2 価金属の影響

3-1 緒言

第2章第1節で述べた通り、希土類含有酸化フッ化物ガラスは、新たな光学材料の創出に繋がるものと考えている。本章では、希土類元素を高濃度に含み、酸化物イオンとフッ化物イオンの2つのアニオンがハイブリッドしたガラスの構成要素のうち、網目修飾物質と呼ばれるものについて、光学特性と組成の関係性についての検討を行った。

一般的に、ガラスマトリクスに含まれるカチオン種は単独でガラスを形成することの出来る単結合強度の強い網目形成物質(B, Si, Ge,)と単独ではガラス形成能を持たない単結合強度の弱い網目修飾物質(Na, Ca, Ba)、そして、二つの中間の結合強度を持つ中間物質(Al, Ga, Ti)の三つに分類することが出来る[4]。

本研究では、発光中心として Tb^{3+} を用いた $\text{TbF}_3\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ からなる酸化フッ化物ガラスについて、網目修飾物質である BaF_2 を 2 価の金属フッ化物であり、同じアルカリ土類金属に属する MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 および 2 価のフッ化物となる ZnF_2 で置換していき、網目修飾物質が Tb^{3+} の発光挙動に及ぼす影響につ

いて検討した。その際に、異なる組成を持つガラスマトリクスを評価していくため、前章でも利用した光学塩基性というパラメータを用い検討を行なった。

3-2 実験

$10\text{TbF}_3\text{-xBaF}_2\text{-(20-x)MF}_2\text{-10AlF}_3\text{-60GeO}_2$ ($x=0\text{-}20$, $M=\text{Mg, Ca, Sr, Zn}$)において原料を所定のモル比でとり、Ar 雰囲気中でアセトンに分媒とし、アルミナ製乳鉢を用いて粉碎・混合し、12 時間以上の加熱真空乾燥($\sim 0.1\text{Pa}$, 150°C)後、Pt 容器に詰めた。Ar 雰囲気中において、 1200°C で融解(昇温 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 、90 分間保持)させた。その後、液体窒素を含浸させたモレキュラーシーブにより急冷した。生成物の組成については Table 3-1 に示した。生成物については X 線回折測定(SHIMADZU 6100)によって非晶質であること、示差走査熱量測定(Seiko Instruments DSC6300)によってガラス転移点の確認を行い生成物がガラスであることを確認した。その後、ガラス試料の蛍光発光スペクトル、蛍光寿命について測定した。蛍光発光測定の測定条件は励起波長: 366nm 、測定範囲: 300nm から 700nm 、蛍光寿命については励起波長を 366nm とし Tb^{3+} の $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4(545\text{nm})$ のスペクトルに対して行なった。

3-3 実験結果

3-3-1 CaF_2 、 SrF_2 で置換したガラスの蛍光寿命

Fig.3-1 に蛍光寿命の結果を示す。図中 (a) ~ (d) はそれぞれ、 $10\text{TbF}_3\text{-(}20\text{-x)}\text{BaF}_2\text{-xCaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}60\text{GeO}_2$ (a : $x = 5$), (b : $x = 10$), (c : $x = 15$), (d : $x = 20$) のガラスを表し、(e) ~ (h) はそれぞれ、 $10\text{TbF}_3\text{-(}20\text{-x)}\text{BaF}_2\text{-xSrF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}60\text{GeO}_2$ (e : $x = 5$), (f : $x = 10$), (g : $x = 15$), (h : $x = 20$) のガラスを表している。Fig.3-1 より、 BaF_2 を CaF_2 や SrF_2 で置換したガラスの蛍光寿命の変化の幅が小さいことがわかった。これは、Ba と Ca, Sr の電気陰性度は比較的近いことからガラスマトリクスの変化が小さかったことが考えられる。次に、 CaF_2 で置換したガラスと SrF_2 で置換したガラスを比較すると CaF_2 を使ったガラス系の蛍光寿命が全体的に長くなっていた。これはガラスマトリクス中で網目修飾物質の役割を果たしている Ba^{2+} がよりイオン半径の小さいイオンで置換されたことにより $\text{Tb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ イオン間距離が近づいたために、エネルギーの伝達損失が小さくなったことが要因と考えられる。さらに、Ca と Sr を比較すると Ca のほうが Sr に比べイオン半径が小さいことからより、損失が少なくなったと考えられる。イオン半径の小さなカチオン種を混合

することは Tb^{3+} - Tb^{3+} イオン間距離が近づくことになるため、結果的に Tb^{3+} の濃度上昇と同様の効果が得られると考えられる。

3-3-2 CaF_2 、 SrF_2 で置換したガラスの XPS

Fig.3-2 ～ Fig.3-5 に XPS の結果を示す。始めに Fig.3-2、 TbF_3 - BaF_2 - CaF_2 - AlF_3 - GeO_2 系ガラスの $\text{O}1s$ ピークに着目する。 BaF_2 を CaF_2 で置換し含有比を増やすことでピークが低エネルギー側へシフトすることがわかる。これは Ba^{2+} よりイオン半径の小さな Ca^{2+} で置換していったために原子間結合距離近づき、マードリングポテンシャルが変化し、結合エネルギーの低下に寄与したためと考えられる。更に CaF_2 の置換量を増やしていくと高エネルギー側へのシフトすることがわかる。これは、 Ba よりも電気陰性度のより大きな Ca を増やしたことでアニオン種との電気陰性度の差が小さな元素が増加したため、共有結合性が高まったと考えられる。Fig.3-3 において同ガラスの $\text{F}1s$ に着目すると、 $\text{O}1s$ と同じような挙動を示していることがわかる。このことから、フッ素が酸素同様にガラス中に一様に分散しており、特定の元素の周辺に偏在しているのではないことが推測される。

次に Fig.3-4、 TbF_3 - BaF_2 - SrF_2 - AlF_3 - GeO_2 系ガラスに着目する。 SrF_2 で置換

した系においても同様の挙動が見られた。これは Ca と Sr の電気陰性度が同じで、また Sr のイオン半径も Ba に比べ小さいことから CaF_2 で置換したガラス系と似た挙動を示したと考えられる。

3-3-3 MgF_2 、 ZnF_2 で置換したガラスの蛍光寿命

Fig.3-6 に MgF_2 または ZnF_2 で置換したガラスの蛍光寿命の結果を示す。図中(a)~(d)はそれぞれ、 $10\text{TbF}_3\text{-(20-x)BaF}_2\text{-xMgF}_2\text{-10AlF}_3\text{-60GeO}_2$ ($a : x = 5$), ($b : x = 10$), ($c : x = 15$), ($d : x = 20$)のガラスを表し、(e)~(h)はそれぞれ、 $10\text{TbF}_3\text{-(20-x)BaF}_2\text{-xZnF}_2\text{-10AlF}_3\text{-60GeO}_2$ ($e : x = 5$), ($f : x = 10$), ($g : x = 15$), ($h : x = 20$)のガラスを表している。始めに BaF_2 を MgF_2 に置換したガラスに着目すると、 MgF_2 の含有量を増やしていくと MgF_2 が 0mol%の時と比べ蛍光寿命が 0.5ms 伸びることがわかった。これは、 CaF_2 や SrF_2 の時と同様に、Ba イオンよりもイオン半径の小さな元素で置換したために $\text{Tb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ イオン間距離が近づいたためと考えられる。更に MgF_2 の割合を増やすと蛍光寿命が短くなった。これは更に Mg の割合が増え、 $\text{Tb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ イオン間距離が近づきすぎたため、Tb イオンの濃度が高くなったのと同様の状態となったために、濃度消光のようにエネルギーが熱振動となって消費されたと考えられる。その後 BaF_2 の全

量を MgF_2 で置換したところ、蛍光寿命が伸びた。これは、Ba をより電気陰性の大きな Mg で置換したことで共有結合性が高くなったため、フォノンエネルギーが低くなり、無輻射遷移確率が小さくなったと考えられる。

次に ZnF_2 で BaF_2 を置換したガラスでは、 MgF_2 で置換していった系と同じように ZnF_2 の置換量が増えると蛍光寿命が下がり、更に混合することで蛍光寿命が延びることがわかった。これは MgF_2 系ガラスと同様の現象が起きているためと考えられる。しかし、 MgF_2 で置換したときと比べ、蛍光寿命が短い。このことは、Zn の方が Mg よりもイオン半径が大きいためではないかと考えられる。

3-3-4 MgF_2 、 ZnF_2 で置換したガラスの XPS

XPS の結果を示す。Fig.3-7 において $\text{TbF}_3\text{-BaF}_2\text{-MgF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ 系ガラスの O1s ピークに着目する。 BaF_2 を MgF_2 で置換し含有比を増やすことでピークが低エネルギー側へシフトすることがわかる。これは Ba^{2+} よりイオン半径の小さな Mg^{2+} で置換していったために原子間結合距離近づいたために、マードルングポテンシャルが変化し、結合エネルギーの低下に寄与したと考えられる。Fig.3-8 において同ガラスの F1s に着目すると、O1s と同じような挙動を示して

いることがわかった。このことより、ガラス中でフッ素が一様に分布し、カチオン種の架橋に使われていると考えられる。また、 MgF_2 を 20mol% まで増やすと、F1s のピークが小さくなった。これは、 BaF_2 に比べ MgF_2 のほうが昇華しやすいために焼成中に MgF_2 が散逸した結果と考えられる。

次に Fig.3-9, Fig.3-10 に Zn 系ガラスの O1s, F1s のスペクトルを示す。こちらは ZnF_2 を 10mol% 置換したとき、O1s ピークが大きく低エネルギー側へシフトした。これは、共有結合性が上がったことを示しており、このことよりフォノンエネルギーが大きくなったことがわかる。フォノンエネルギーが大きくなったことで、Zn を含んだガラス系では Mg, Ca, Sr, Zn で置換したガラスの内、最も短い蛍光寿命を示した。また、 ZnF_2 を 10mol% 置換したときの F1s ピークでは、ピークが 2 つ分裂することが確認できた。このことから、 ZnF_2 を 10mol% 含んだガラス系では Zn が二つの化学状態を取っていると考えられる。文献によると、Zn はガラス中では稀に Zn_2^{2+} の形で +1 価を取ることが知られているため [5]、 $10\text{TbF}_3\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}10\text{ZnF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}60\text{GeO}_2$ ガラス中で Zn は 1 価と 2 価が混在しているのではないかと考えられる。[3-1,3-2]

3-4 結言

$10\text{TbF}_3\text{-xBaF}_2\text{-(20-x)MF}_2\text{-10AlF}_3\text{-60GeO}_2$ ($x=0\text{-}20$, $M=\text{Mg, Ca, Sr, Zn}$)からなるガラスマトリクスにおいて、Ba を Ca や Sr のようなよりイオン半径の小さな元素に置き換えることによって蛍光寿命が伸びることがわかった。これは、 $\text{Tb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ 間距離が近くなったために格子振動によるエネルギーの散逸が少なくなったためと考えられる。

Mg や Zn のように Ba と比べポーリングの電気陰性度が大きな元素を用いて BaF_2 を MgF_2 や ZnF_2 で 10mol%程度置換すると、光学塩基性が小さくなる、つまりフォノンエネルギーが大きくなることで蛍光寿命が短くなることがわかった。しかし、 BaF_2 を MgF_2 や ZnF_2 で 10mol%以上置換すると、蛍光寿命が伸びることがわかった。このことから、ガラスマトリクスを調整することで外部場の影響を受けにくいといわれている $f^n\text{-}f^n$ 遷移について、スペクトルについては影響を受けないが蛍光寿命は影響を受けることがわかった。

テルビウムを含む酸化フッ化物ガラスにおいて、その原料の調整、特に網目修飾物質に分類される成分を制御することで、光学的性質の制御が可能であることが示された。

Table 3-1 Composition of Tb³⁺ ion containing glasses in this study.

Sample name	Component							
	TbF ₃	BaF ₂	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	ZnF ₂	AlF ₃	GeO ₂
a	10	15	-	5	-	-	10	60
b	10	10	-	10	-	-	10	60
c	10	5	-	15	-	-	10	60
d	10	0	-	20	-	-	10	60
e	10	15	-	-	5	-	10	60
f	10	10	-	-	10	-	10	60
g	10	5	-	-	15	-	10	60
h	10	0	-	-	20	-	10	60
i	10	15	5	-	-	-	10	60
j	10	10	10	-	-	-	10	60
k	10	5	15	-	-	-	10	60
l	10	0	20	-	-	-	10	60
m	10	15	-	-	-	5	10	60
n	10	10	-	-	-	10	10	60
o	10	5	-	-	-	15	10	60
p	10	0	-	-	-	20	10	60
S	10	20	-	-	-	-	10	60

(mol%)

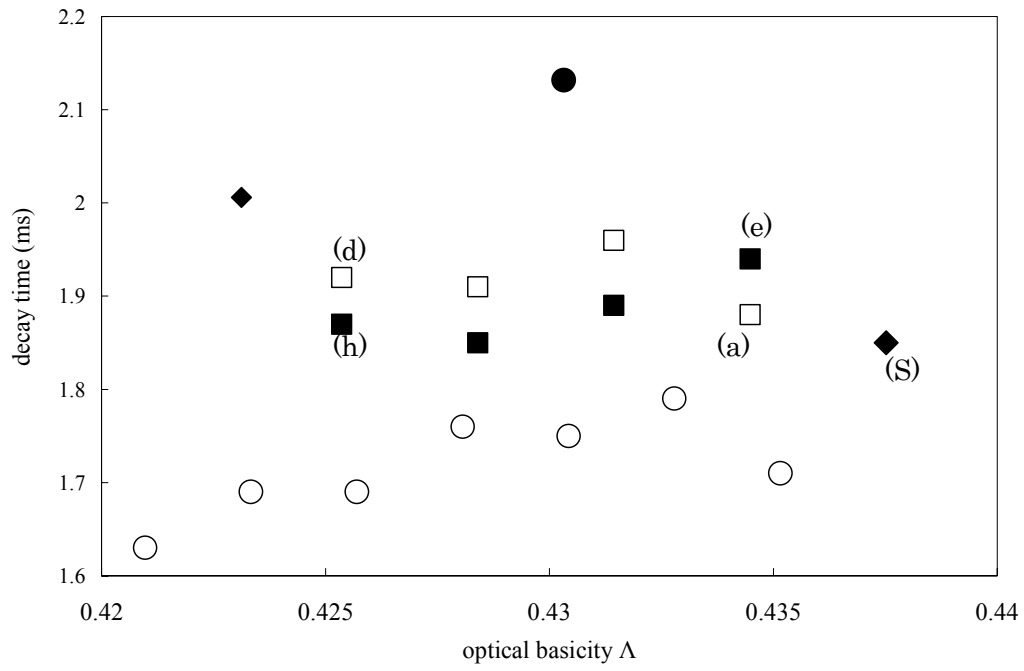


Fig.3-1 Fluorescence Life time

- : $10\text{TbF}_3 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{MgF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$
- : $10\text{TbF}_3 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{ZnF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$
- ◆ : $10\text{TbF}_3 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$
- : $10\text{TbF}_3 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{CaF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$
- : $10\text{TbF}_3 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{SrF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$

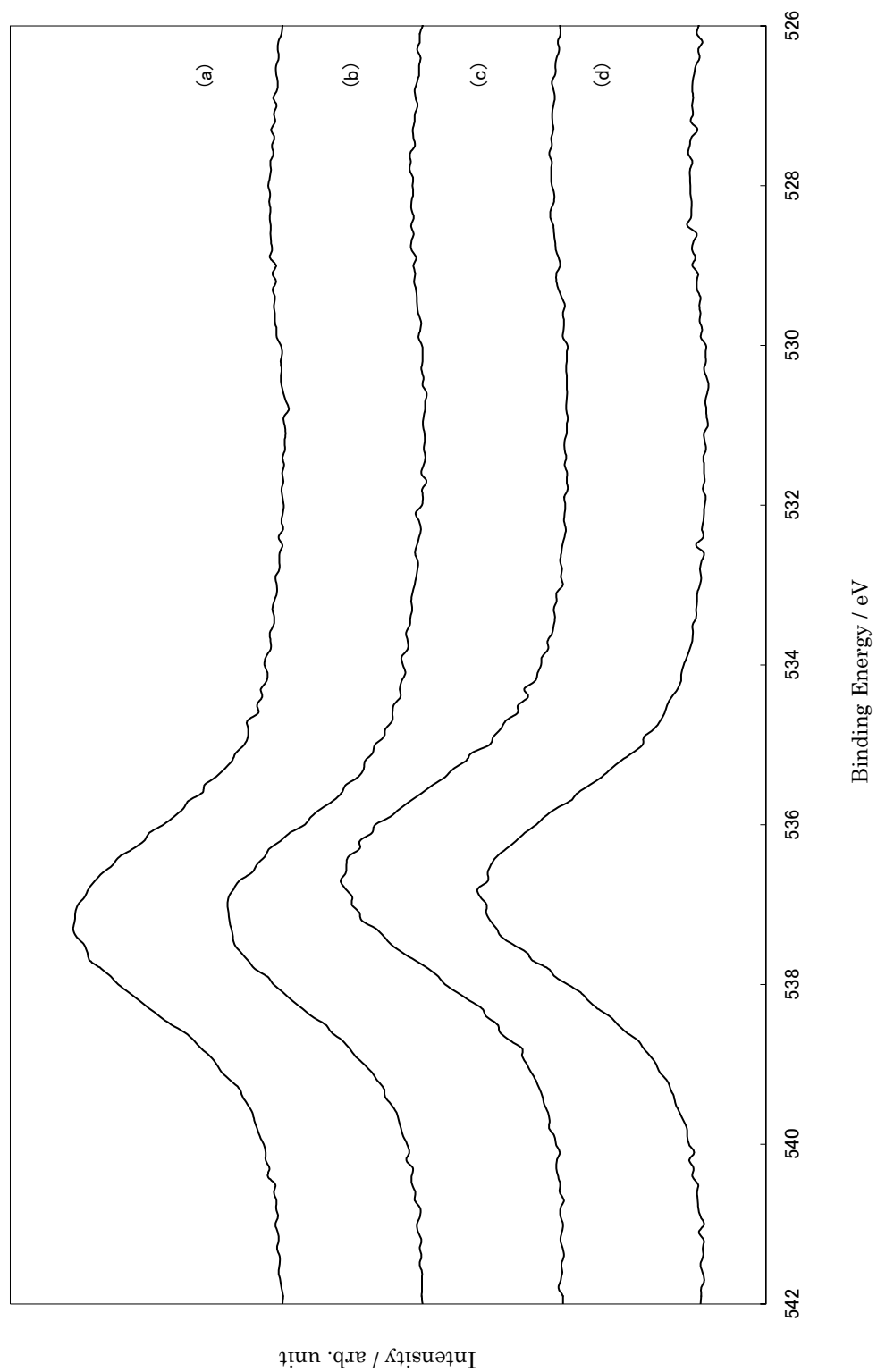


Fig. 3-2 XPS O1s spectrum of $10\text{TbF}_3\cdot(20-x)\text{BaF}_2\cdot x\text{CaF}_2\cdot 10\text{AlF}_3\cdot 60\text{GeO}_2$ {(a) : $x=5$ (b) : $x=10$ (c) : $x=15$ (d) : $x=20$ }

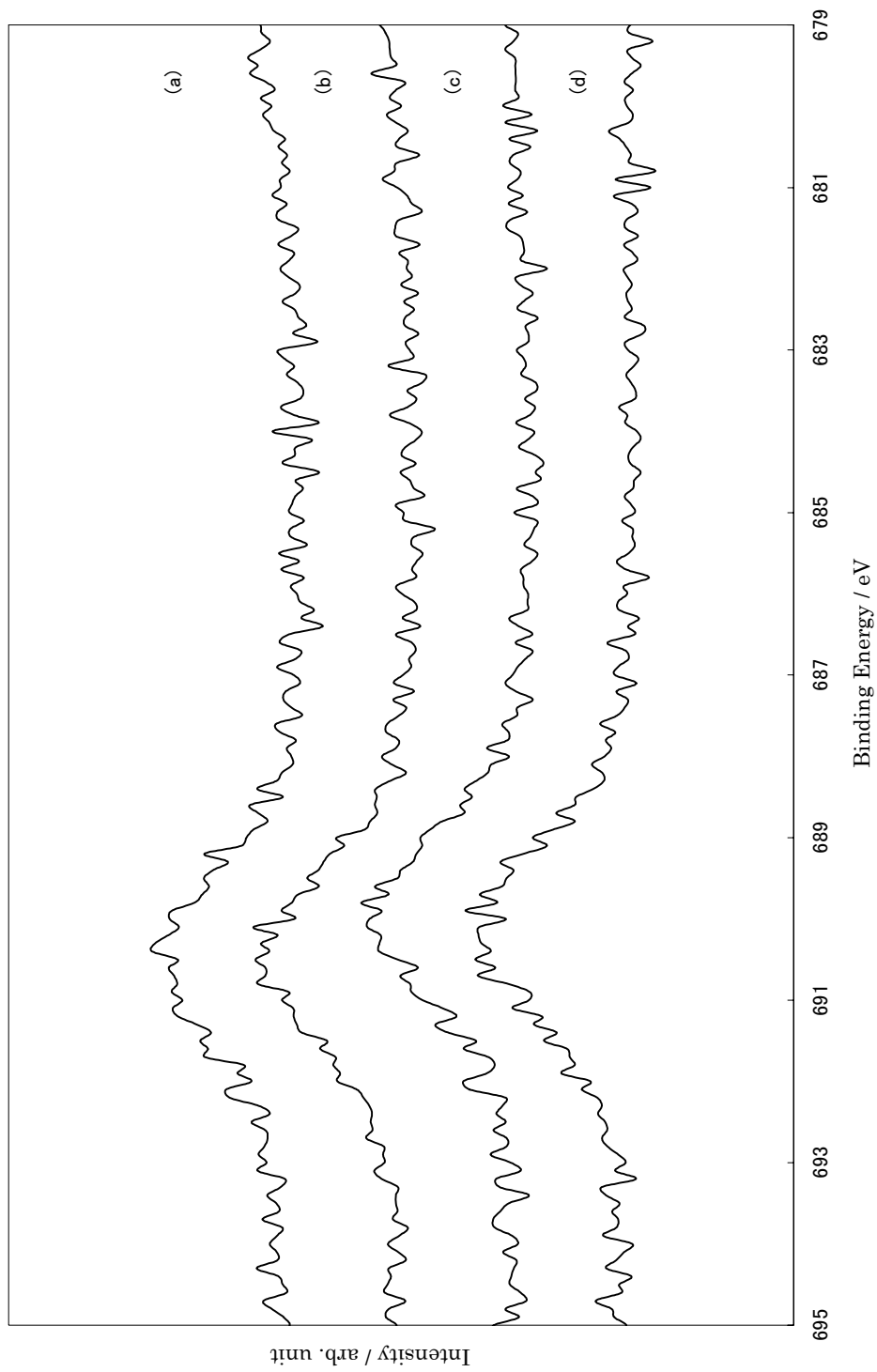


Fig.3-3 XPS F1s spectrum of $10\text{TbF}_3\cdot(20-x)\text{BaF}_2\cdot x\text{CaF}_2\cdot 10\text{AlF}_3\cdot 60\text{GeO}_2$ {(a) : $x=5$ (b) : $x=10$ (c) : $x=15$ (d) : $x=20$ }

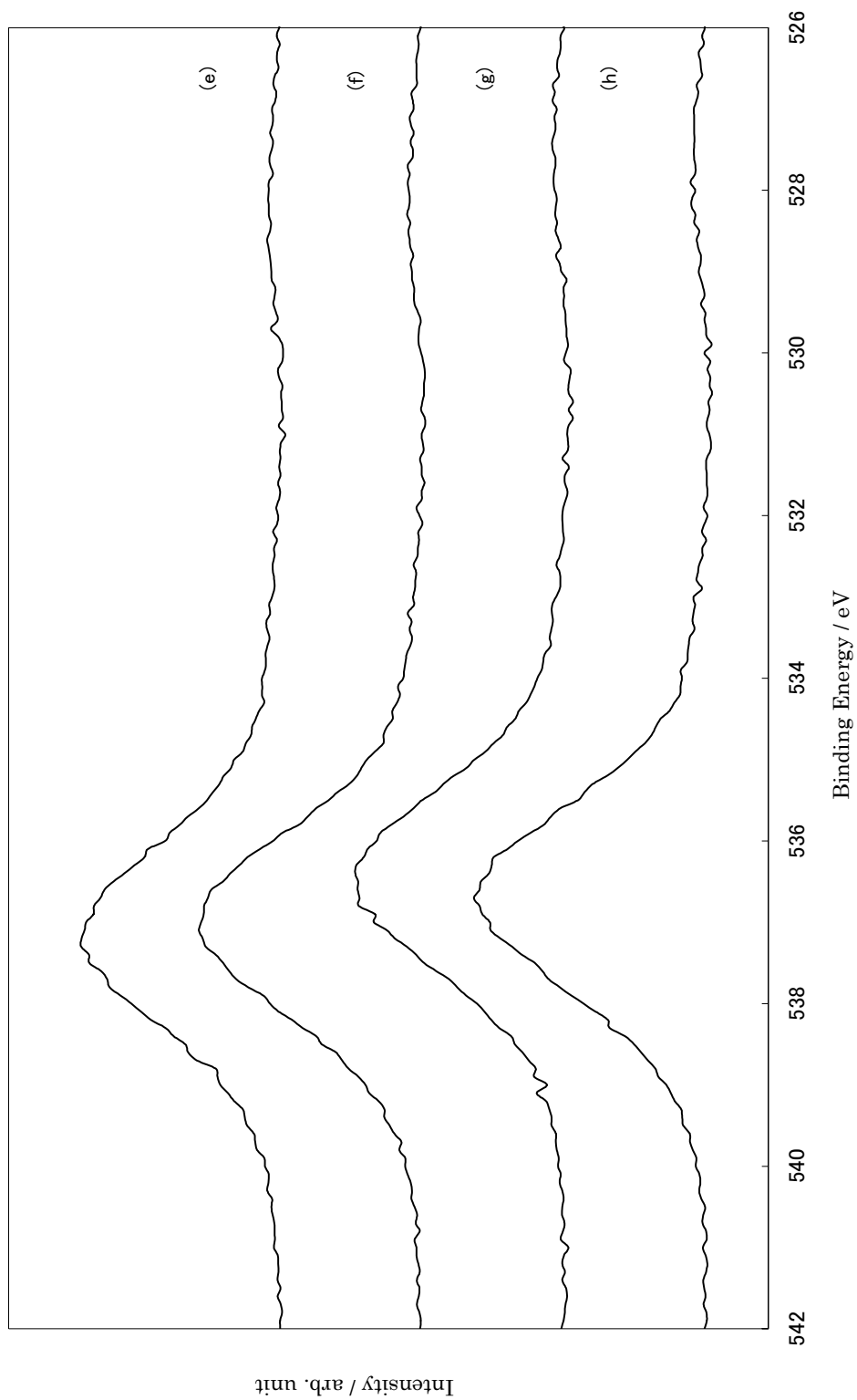


Fig. 3-4 XPS F1s spectrum of $10\text{TbF}_3\text{-(}20\text{-x)BaF}_2\text{-xSrF}_2\text{-10AlF}_3\text{-60GeO}_2$ {(e) : x=5 (f) : x=10 (g) : x=15 (h) : x=20}

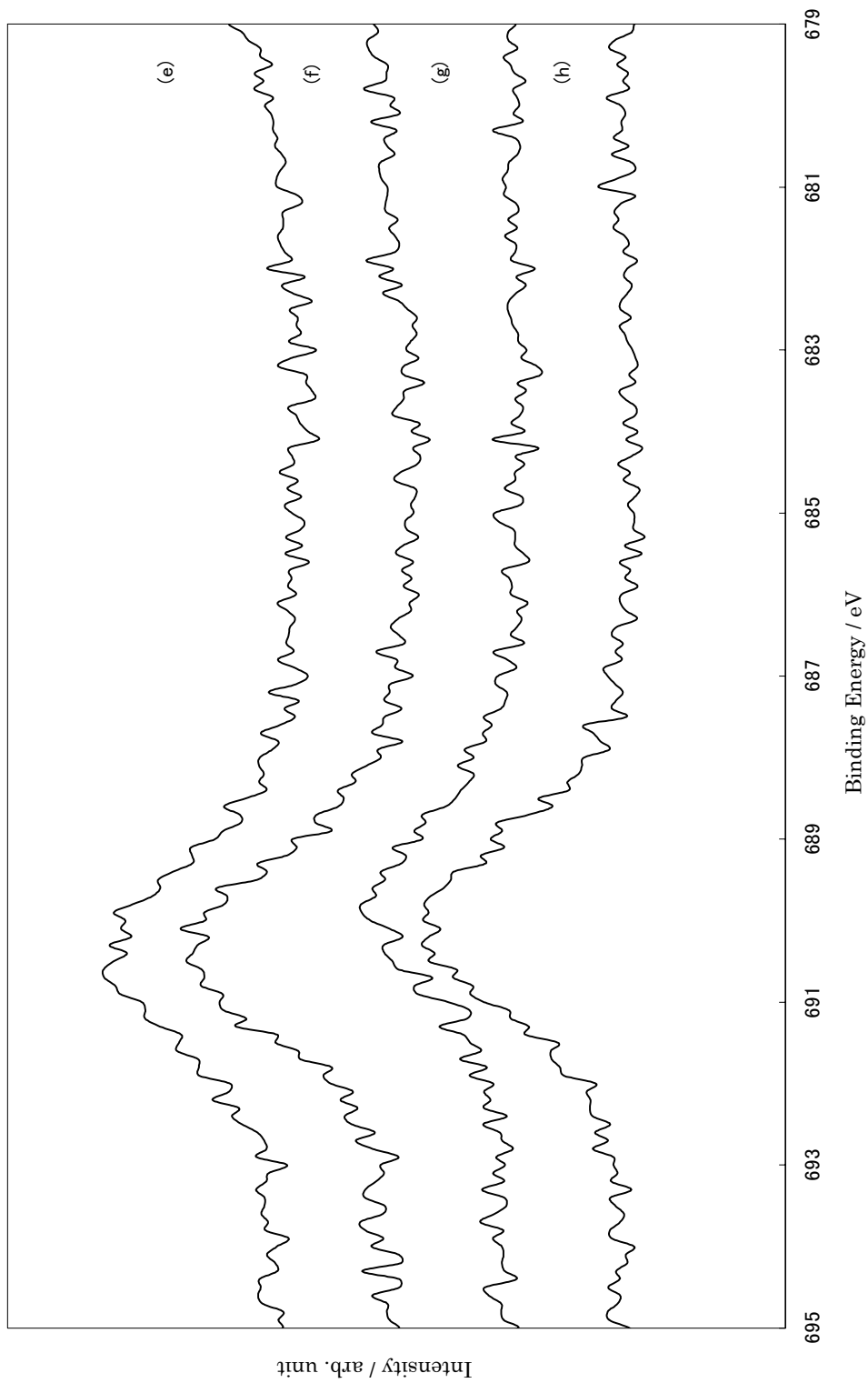


Fig. 3-5 XPS F1s spectrum of $10\text{TbF}_3-(20-x)\text{BaF}_2-x\text{SrF}_2-10\text{AlF}_3-60\text{GeO}_2$ {(e) : $x=5$ (f) : $x=10$ (g) : $x=15$ (h) : $x=20$ }

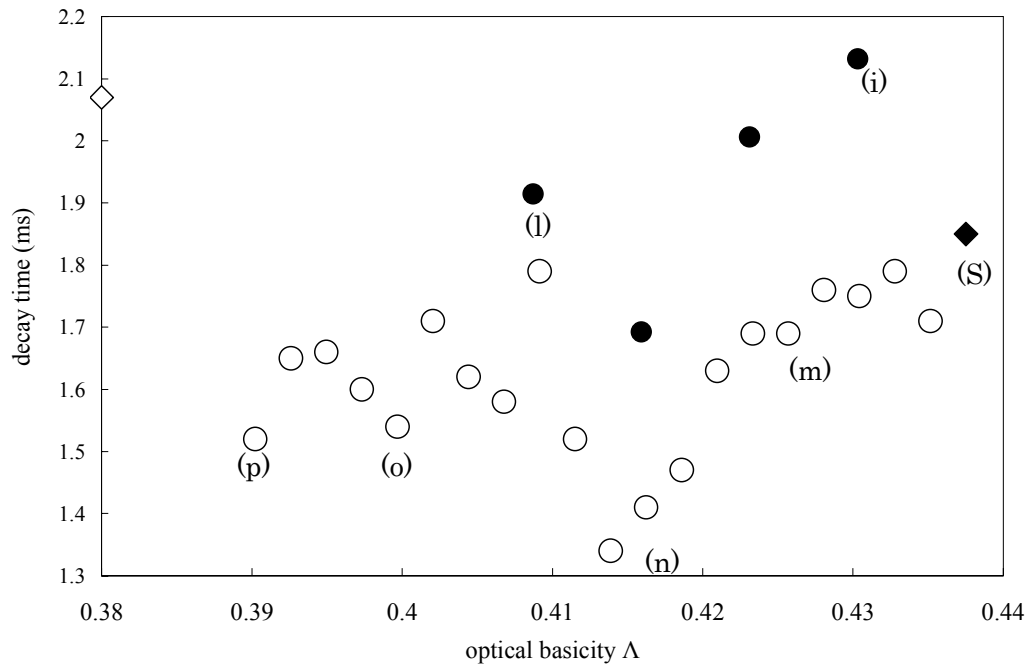


Fig.3-6 Fluorescence Life time

● : $10\text{TbF}_3 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{MgF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$.

○ : $10\text{TbF}_3 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{ZnF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$.

◆ : $10\text{TbF}_3 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$

◇ : TbF_3

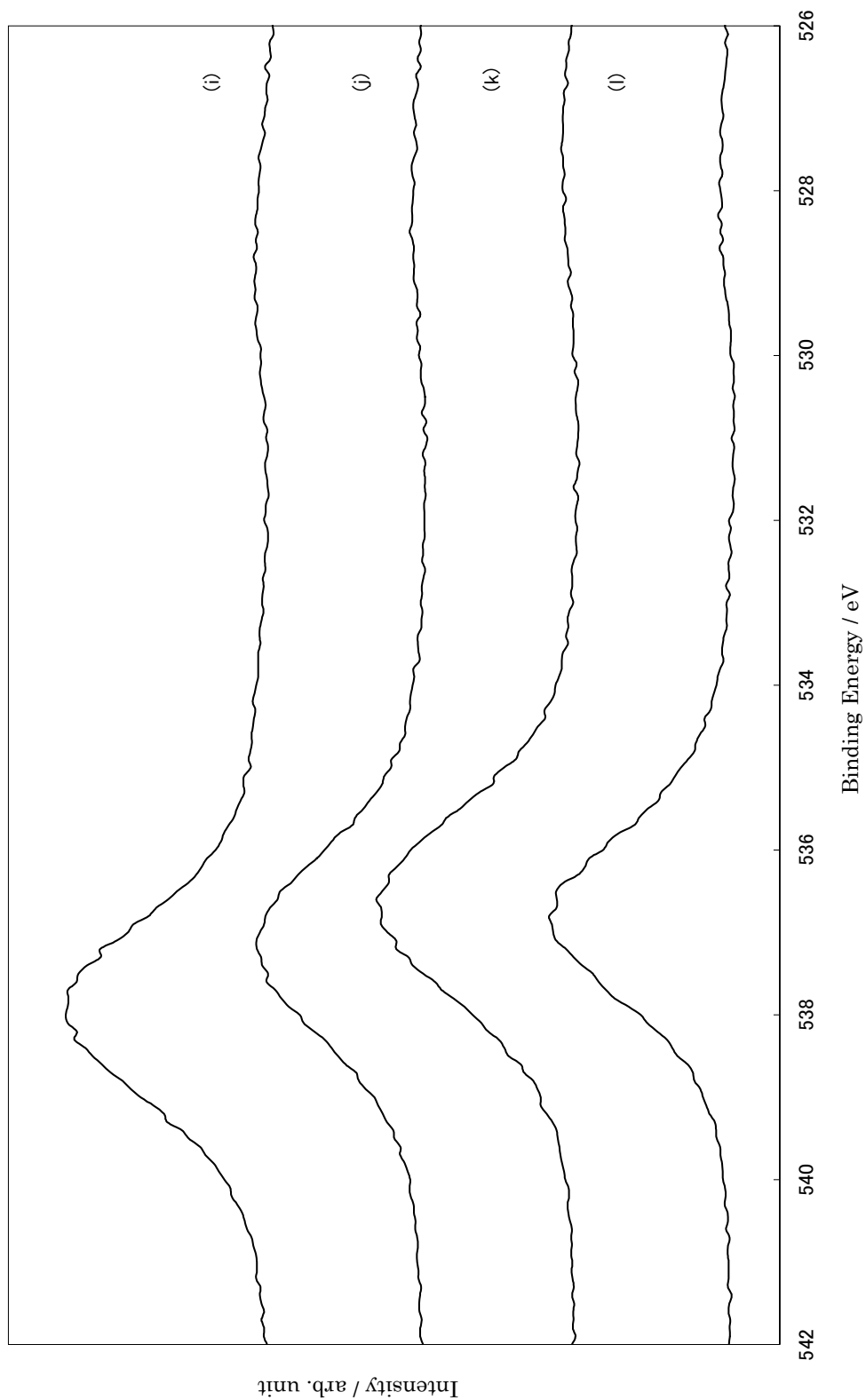


Fig.3-7 XPS O1s spectrum of $10\text{TbF}_3-(20-x)\text{BaF}_2-x\text{MgF}_2-10\text{AlF}_3-60\text{GeO}_2$ {(i) : x=5 (j) : x=10 (k) : x=15 (l) : x=20}

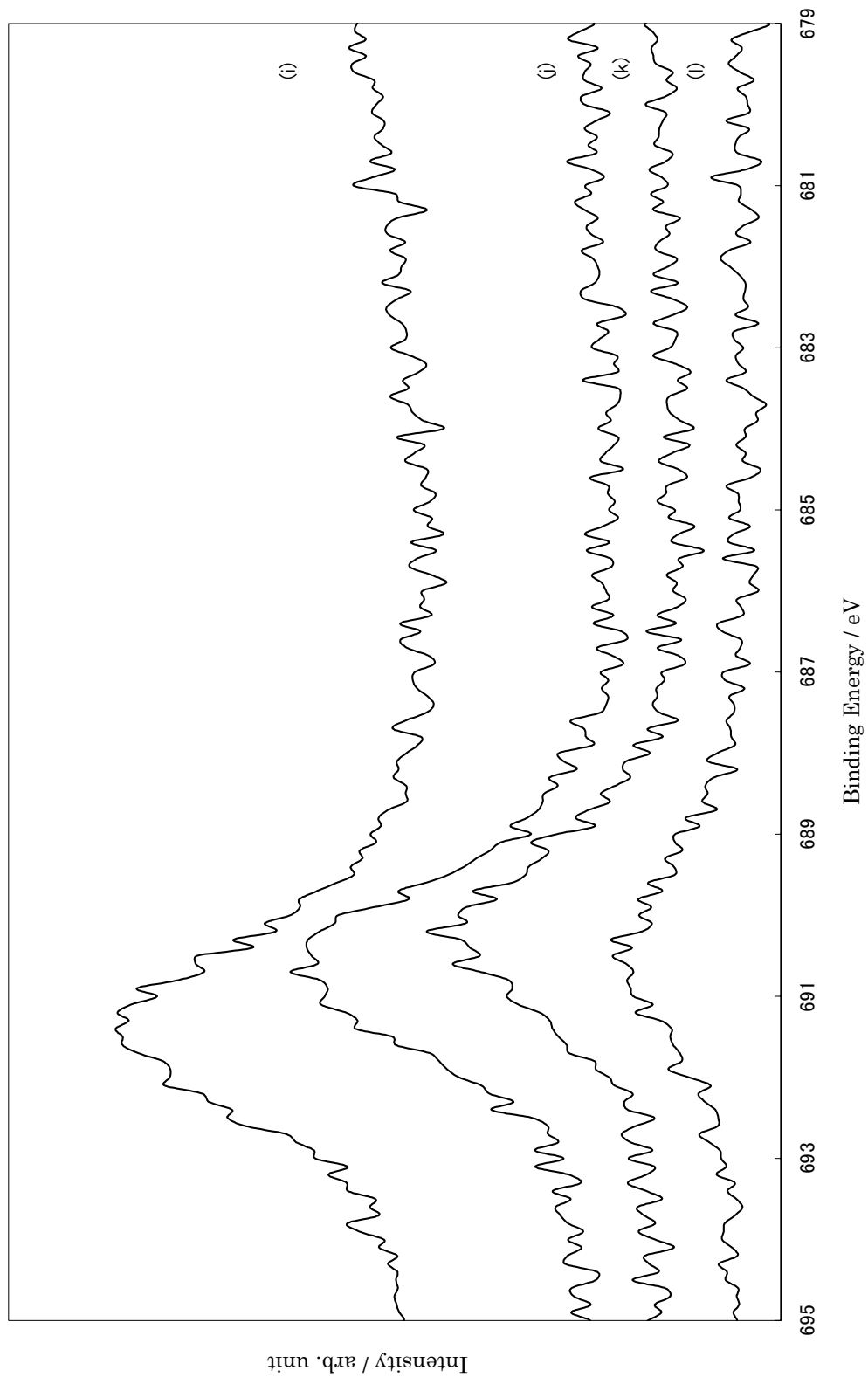


Fig. 3-8 XPS F1s spectrum of $10\text{TbF}_3 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{MgF}_2 \cdot 10\text{AlF}_3 \cdot 60\text{GeO}_2$ {(i) : $x=5$ (j) : $x=10$ (k) : $x=15$ (l) : $x=20$ }

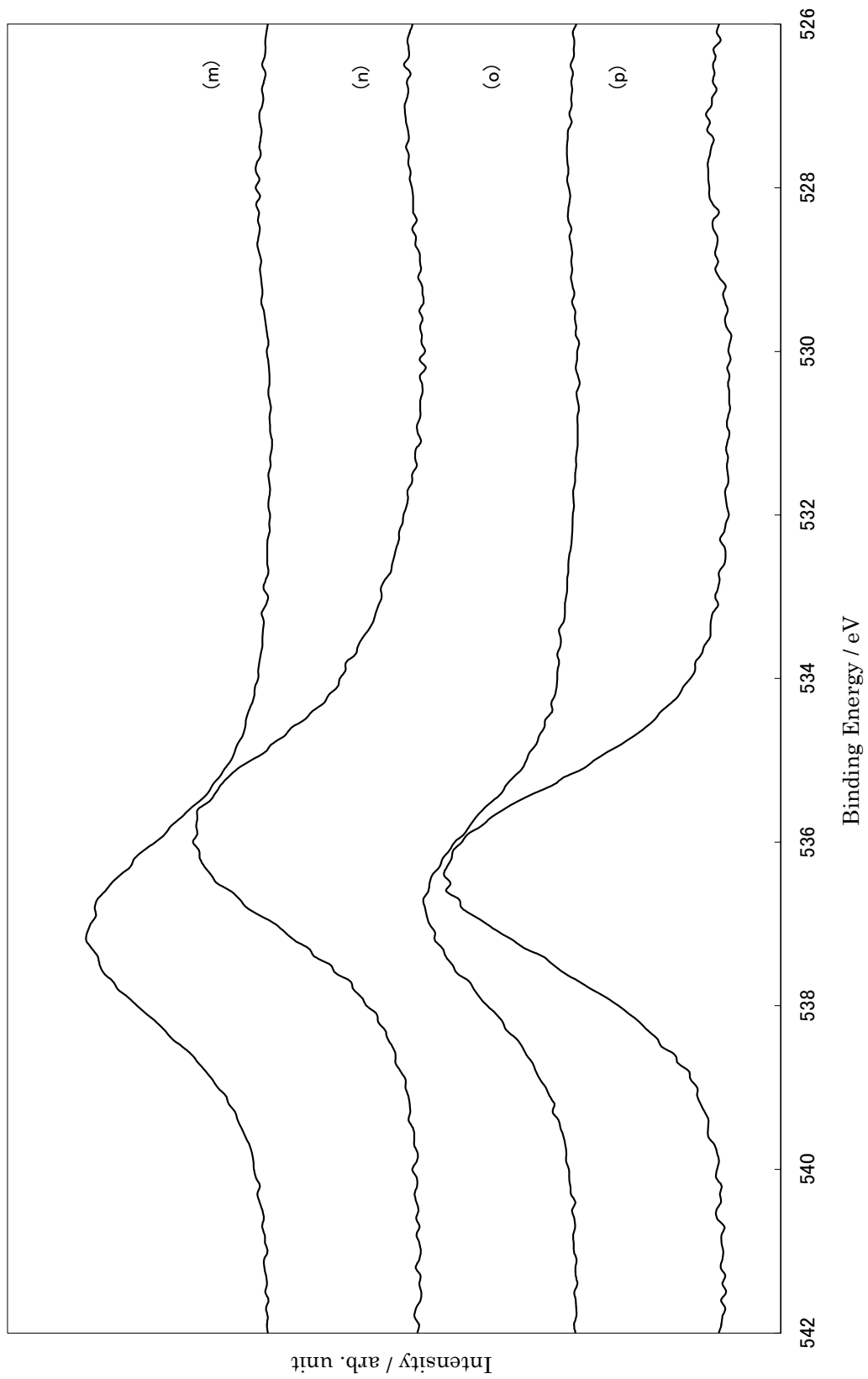


Fig. 3-9 XPS O1s spectrum of $10\text{TbF}_3\text{-(}20\text{-x)}\text{BaF}_2\text{-xZnF}_2\text{-10AlF}_3\text{-60GeO}_2$ {(m) : x=5 (n) : x=10 (o) : x=15 (p) : x=20}

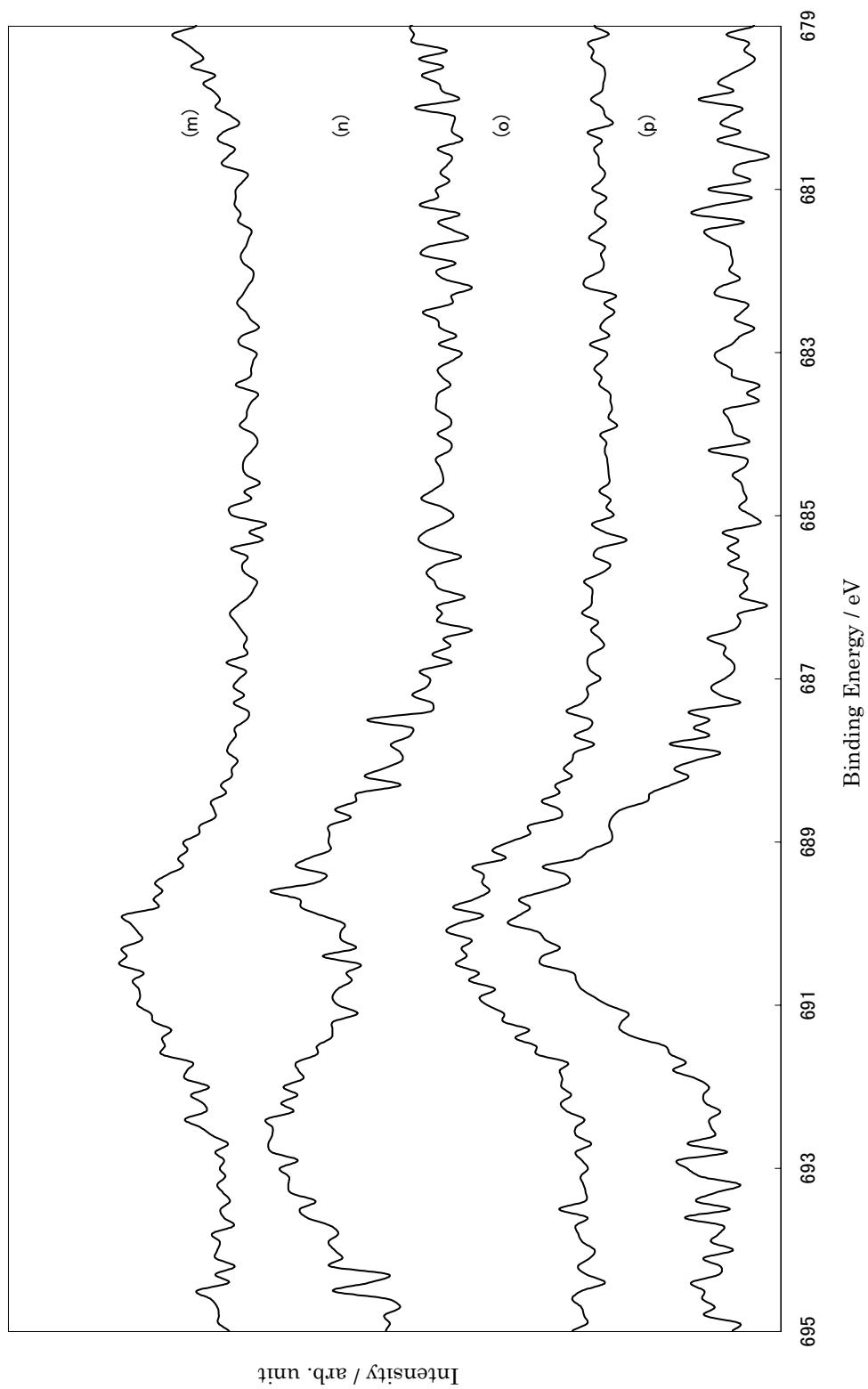


Fig. 3-10 XPS F1s spectrum of $10\text{TbF}_3\cdot(20-x)\text{BaF}_2\cdot x\text{ZnF}_2\cdot 10\text{AlF}_3\cdot 60\text{GeO}_2$ {(m) : $x=5$ (n) : $x=10$ (o) : $x=15$ (p) : $x=20$ }

第 4 章

Tb 含有酸化フッ化物ガラスに対する

AES を用いた組成及び化学結合状態を分析

4-1 緒言

これまでに希土類含有酸化フッ化物ガラスの合成を行い、機能性材料としての応用と特性制御の可能性について検討してきた。希土類含有酸化フッ化物ガラスの特性制御、光学特性や磁気特性を制御する上では、ガラスマトリックス中の希土類元素の化学状態を知ることが重要である。様々な固体中の元素の状態分析法が存在するが、導電性のないガラスで、アニオンも 2 種類含有するような複雑な系については、利用できる測定方法が限定的である。本研究ではオージェ電子分光法(以下 AES)を用いて、希土類含有酸化フッ化物ガラス中の希土類元素の化学状態分析を試みた。AES では、励起源となる電子線は、数 kV ～数十 kV 程度のエネルギーで試料に照射されることになり、数 nm に絞られている。ただし、試料に到達した電子は散乱過程などを経て、加速電圧にもよるが試料内部ではミクロンオーダーの拡がりを持った領域に拡散することにな

る。ただし、放出されるオージェ電子は励起電子に比べてエネルギーが小さいために試料内でミクロンオーダーに及ぶような長距離の移動はできず、数 nm で減衰してしまう。オージェ電子がこのような特徴を持っているために、AES では極表面の微小部分分析を行うことが可能になる。この点は XPS と同等である。このように、散乱領域が形成されるために、金属酸化物などの絶縁性の膜であっても、膜厚が十分に薄ければ（散乱領域よりも薄い）下層の金属領域との間に導通路が形成されるために測定が可能となる場合がある。したがって、加速電圧をうまく調整してやることによって、チャージアップの影響を軽減できる可能性もあるということになる。これを利用し、これまで電子線励起による AES では測定が難しかった、本研究で作製したような導電性の小さいガラスについて、試料を傾斜させて荷電状態を安定させ、高精度なスペクトル分析を行う方法について検討した。

4-2 実験

今回は Tb 含有酸化フッ化物ガラスについて分析を試みた。試料となるガラスについては、原料を $x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$ (mol%, $x=10, 20, 30, 40$) 及び $y\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}4y\text{)GeO}_2$ (mol%, $y=2.5, 5, 7.5, 10$) となる

モル比で量りとった。Table4-1 に試料の一覧を載せた。Ar 雰囲気中でアセトンを加えて混合し、12 時間以上の真空乾燥（ $\sim 0.1\text{Pa}$, 150°C ）を行った後、試料を Pt 製容器に詰め、Ar 雰囲気中、 1200°C で融解（ $8^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、90 分間保持）させた。融液を液体窒素で冷却したモレキュラーシーブを用いて急冷し、生成物を得た。AES 測定には、JAMP-9500F(JEOL)を使用した。[4-1～4-2]

測定試料の調整として、まず、ガラスサンプルをエタノールで洗浄後、小さな穴を開けたアルミホイルで包んだ後、測定室に挿入した。挿入した試料については、装置内で 75° の Tilt を掛けて測定を行った。これは、試料内部に侵入する電子ビームを減らし、チャージアップを抑制するために行なった。また、 75° よりも低角で測定を行った場合の結果を Fig.5-9 に示した。次に AES 測定を行うにあたり、 Ar^+ を用いた表面エッチングを行い表面にクリーニングを施した。その時間は、スペクトル上から炭素のピークが消失するまでおこなった。測定スペクトルに対してはバックグラウンド処理として一次微分を施した後に、定量解析や化学状態分析を行った。

4-3 結果

4-3-1 定性分析

Fig.4-1 に $x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$ ($x = 10(\text{Tf1216}), 20(\text{Tf2215}), 30(\text{Tf3214}), 40(\text{Tf4213})$)の AES 測定結果を示す。はじめに、積分形のスペクトルに対してピークの同定を行う。左側のピークから順に(i)Tb-NVV(30-150eV 辺り), (ii)O-KLL(450-500eV 辺り), (iii)Ba-MNN(500-670eV 辺り), (iv)F-KLL(600-650eV 辺り), (v)Tb-MNN(800-1200eV 辺り), (vi)Ge-LMM(950-1200eV 辺り), (vii)Al-KLL(1350-1400eV 辺り)を示している。以上より、ガラス中のすべての元素を確認することができた。しかし、AEのピークは XPS と比べ、Auger 電子発生過程において3つの電子が関わっていることから、化学状態に関する情報が単純なピークのシフトでなくピーク群の形として現れる。このことから次に示した Fig.4-2 のように微分形にし、細かなピークの形状変化を捉えることが出来るようにしたスペクトルに対して化学状態分析を行った。Fig.4-1 より、Tb のピーク群は2つあることが判る、これは Auger 電子発生過程の違いによるもので、低エネルギー側のものが NVV、高エネルギー側が MNN と呼ばれるピークとなる。このうち Tb-MNN ピークは

Ge-LMM ピークと重なりを持っているため、この後の解析では Tb-NVV を使い議論を進めてゆく。

Fig.4-3 に $y\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}4y\text{)GeO}_2$ ($y = 2.5(\text{To1216}), 5(\text{To2215}), 7.5(\text{To3214}), 10(\text{To4213})$) の AES 測定の結果を示す。また、Fig.4-4 に Fig.4-3 に示したスペクトルの微分形を示す。F-KLL のピークに着目すると S/N 比の良いスペクトルが測定できていることがわかる。また、Fig.4-1 と Fig.4-3 を比べると Tb_4O_7 を使ったガラス系を測定した Fig.4-3 で F-KLL のピークが小さくなっていることが判る。

4-3-2 定量分析

Fig.4-2、Fig.4-4 の微分形スペクトルを用い定量分析を行った。それぞれの濃度を C とすると、ピークの強度 (I)、元素の感度係数 (RSF: relative sensitivity factor) を用いて次の式に従い計算を行った。

$$(I_i / \text{RSF}_i) / \sum (I_i / \text{RSF}_i) \times 100 = C_i (\%) \quad (i \text{ はそれぞれの元素を示す})$$

また、RSF の値はそれぞれの化合物中で一定であると考え、次の物質、

$\text{TbF}_3, \text{Tb}_4\text{O}_7, \text{Tb}_2\text{O}_3, \text{BaF}_2, \text{BaO}, \text{AlF}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlF}_3, \text{GeO}_2$ を標準物質として測定し、RSF 値の設定を試みた。しかし、Table4-2 に示したように RSF_{Tb} を計

算したところ、 TbF_3 , Tb_4O_7 , Tb_2O_3 で異なることが判った。このことから、**RSF** は化学状態に強く依存していると考えられる。そこで、ガラスマトリクス中の測定を行う際にはそれぞれ **Tf1216** と **To1216** を **RSF** の基準物質としてそれぞれのガラス系での **RSF** を設定し定量分析を試みた。**RSF** の算出には、最小二乗法を用い、その最小残差は **Tf1216** と **To1216** でそれぞれ 1.6×10^{-7} と 9.0×10^{-10} となった。また、それぞれの **RSF** を用いて行った定量計算の結果を **Table4-3**, **Table4-4** に示した。まず、**Table4-3** の TbF_3 を用いた系に着目すると、**Tb** は仕込み量を反映し増加していくことがわかる。しかし、実際の仕込み量からは 10%程度ずれていた。**Tf4213** の場合では 12%ずれていた。また、ほかの元素ではずれが大きかった。例えば、ゲルマニウムでは **Tf2215**, **Tf3214**, **Tf4213** では、仕込み量の半分程度にまでなった。このことは、電気炉中の低温部分から見つかったゲルマニウム化合物や焼成温度では AlF_3 が揮発性であることから、焼成中に散逸したことが考えられる。また、フッ化物の加水分解などの要因も考えられる。このことにより、ガラスマトリクス中のアニオンバランスも大きく変わっていることが推測される。前述の通り、**RSF** はマトリクスの性質により強く影響を受ける。さらに、ガラスマトリクス中でのアニオン種はそれぞれのカチオン種と結合している可能性があり、アニオン種とカチオン種が相互に影響を及ぼしあうため、その **RSF** の推定は非常に困難である。そこで、ガラスマトリクス中のカチオン種のみ限定して **RSF**

を推定し、定量分析を試みた。その結果を Table4-4 と Table4-5 に示した。カチオン種
のみの場合の最小残差はそれぞれ Tf1216 で 2.5×10^{-9} 、To1216 で 6.7×10^{-10} だった。
その結果、Tf1216 でのカチオン種のみでの最小残差は全組成の最小残差よりもはるかに
小さな値となった。しかし、その値でも To1216 ガラスよりは大きな値となった。このよ
うに TbF₃ を使ったガラス系でのずれが大きいことは、原料中の TbF₃ が焼成中に加水分
解されることがあり、その際に発生する HF が GeO₂ と反応し、揮発性の GeF₄(沸点：
-36.5°C)を生成することで、GeO₂ が失われることが考えられる。これは、原料中のフッ
化物が増えるほど多く起こると考えられる。実際、Table4-6 より Tb₄O₇ を使ったガラス
系ではカチオン種の含有量が仕込み量と一致しており、Al³⁺も 10%程度を保っていた。
このことから、試料中の過剰なフッ化物はゲルマニウムやアルミニウムの損失のような
大きな組成変化の原因となることがわかった。

Tb₄O₇ と TbF₃ におけるテルビウムの価数はそれぞれ 3.5 と 3 であるが、ガラス中のテ
ルビウムの価数は 3 だった。これは Tb³⁺ 及び Tb^{+3.5} の電子構造が互いに異なっているた
め Tb₄O₇ は Fig.4-6 に示したように蛍光を示さなかったが、ここに作製したすべてのガラ
スは、UV 照射下で緑色蛍光を示した。これには、熔融過程でテルビウムの価数が 3 に
なる必要がある。このことが、TbF₃ 系ガラスのゲルマニウムとアルミニウムの損失が
Tb₄O₇ の場合よりもはるかに大きい主な理由ではないかもしれない。Fig.4-7 にて、
Tb-NVV のピークに着目し、作製したガラスと TbF₃, Tb₂O₃, Tb₄O₇ の比較からガラスマ

トリクス中のテルビウムの価数分析を試みた。しかし、 Tb_2O_3 と Tb_4O_7 とのスペクトルの形状の差がわずかであること、また、 TbF_3 と Tb_2O_3 や Tb_4O_7 とのピーク形状の差が大ききことから、ガラスマトリクス中のテルビウムの価数を詳細に決定することは困難であった。

一般的に金属フッ化物は金属酸化物よりも揮発性が高い傾向にある。例えば、 AlF_3 では 700°C 以上で昇華するが、 Al_2O_3 では 1500°C 以上でも安定であることがあげられる。また熔融液中の酸化物が豊富な $\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-AlF}_3\text{-GeO}_2$ のような系では原料の加水分解・昇華を抑制するかもしれない。より正確な定量分析を行うためにはこれらの結果を考慮し、いくつかの標準的な組成を有するガラス試料を調製し、他の手段を用いた定量分析を行い、詳細に検討する必要がある。その後、ガラスマトリクスすべての要素の RSF 値を決定する必要がある。

Fig.8 にガラス中の Al^{3+} の AES スペクトルの微分形を示す。 Tb_4O_7 を用いて調製したガラスの場合、それぞれの形状は類似していた。1380 eV の辺りのピーク位置は、 Al_2O_3 のものに近く、ピークの形状は AlF_3 のものに似ていた。したがって、 Tb_4O_7 を用いて調製ガラスマトリクス中の Al^{3+} は単純酸化物や単純フッ化物とは異なる電子状態を有していることがわかった。酸化物およびフッ化物の両方のイオンがガラス中の Al^{3+} の電子状態に影響を与えている可能性がある。 Tb_4O_7 を用いて調製したガラスのピークを詳細に分析すると、1385eV と 1390eV の 2 つのピークは AlF_3 と Al_2O_3 のピークの和として表す

ことができる。1390eVでのピークの強度は、ガラス中の GeO_2 が減少すると同時に増加した。 GeO_2 はガラスマトリクス中ではガラスネットワークを形成する役割を果たしており、またアルミニウムはフッ化物ガラス中では網目形成物質となるため、 Al^{3+} は GeO_2 含有量が大幅に減少したときに Ge^{4+} に代わりガラスネットワークを形成するのに使われたと考える。このような Al^{3+} の状態の変化は、1385eVのピークと1390eVのピークの強度比を反映していると考えられる。Fig.4-8 (e) – (h) に示すように TbF_3 を用いて調製したガラスの場合には、それらの形状は、原料中の TbF_3 含有量により大きく変化した。よって、その分析は Tb_4O_7 を用いて調製したガラスの場合のように、体系的に変化を分析することは困難であった。上述したようにガラスマトリクスの変化は TbF_3 の加水分解によって発生する HF が GeO_2 と反応し、揮発性のある GeF_4 を形成するためである。ゲルマニウム含有量の変化は、ガラスマトリクスの性質を大きく変化させる可能性がある。また、AES スペクトルの解析は複雑であることから、これらの結果はガラスマトリクス中の Al^{3+} の AES スペクトルがガラスの状態に対して敏感であることもまた示している。

4-4 結言

$x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$ (mol%, $x = 10, 20, 30, 40$) ガラス 及び $y\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}4y\text{)GeO}_2$ (mol%, $y = 2.5, 5, 7.5, 10$) ガラスを作製し、AES 分光法を用

いて詳細に分析を行った。ガラスは絶縁体であるが、定量分析を行ううえで十分に精度の高いスペクトルを得ることができた。 Tb_4O_7 原料として使用したガラスでは、原料中ではテルビウムの価数が+3.5 で在ったにも関わらず、作製したガラスは、 Tb^{3+} に起因する 540nm の緑色蛍光を示した。このように、ガラスマトリクス中のテルビウムの価数をスペクトル解析から求めることを試みたが、 Tb_2O_3 と Tb_4O_7 のスペクトルの形状の差が僅かであることと、 TbF_3 と Tb_2O_3 及び Tb_4O_7 とのスペクトルの形状の差が大きいことからその解析は困難であった。今後、さまざまな状態の判明しているテルビウム化合物を標準物質としてそのスペクトルを収集し詳細に検討することで価数の決定が容易になると考える。

AES スペクトルを解析し、 O^{2-} および F^- を含むガラスマトリクス全体の内容を正確に解析することは困難であったが、ガラスマトリクス中のカチオンのみに限定することで定量的に分析することができた。 AlF_3 は GeO_2 と違い、 TbF_3 や Tb_4O_7 を用いて作製したガラスの両方において減少したことから、焼成中に昇華したために散逸したと考えられる。ガラスマトリクス中の GeO_2 の含有量は Tb_4O_7 系ガラスと TbF_3 系ガラスとを比較したとき、 TbF_3 用いて調製したガラスの場合は大きく変化した。これは、ガラス原料の融解温度で TbF_3 の加水分解により生成された HF が GeO_2 と反応し、揮発性の GeF_4 を生成したためガラスマトリクスから散逸したためである[4-13]。ガラスの網目形成物質である GeO_2

の含有量の変化は、ガラスマトリクスの特性的変化を引き起こす。ガラスのネットワークを維持するために網目形成物質である GeO_2 が不足した場合、フッ化物ガラス中で網目形成物質となる Al^{3+} がガラスネットワークの維持に使われる可能性がある。また、この現象は Al^{3+} の相対的感受性因子(RSF)が大きく異なるため、この現象を AES スペクトルの解析から定量的に分析することは困難であることが予想される。

Table 4-1 Sample name and components of $x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)}\text{GeO}_2$ glasses ($x = 10\text{-}40$) and $y\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}4y\text{)}\text{GeO}_2$ glasses ($y = 2.5\text{-}10$).

Sample name	Components (mol%)				
	TbF_3	Tb_4O_7	BaF_2	AlF_3	GeO_2
Tf1216	10	-	20	10	60
Tf2215	20	-	20	10	50
Tf3214	30	-	20	10	40
Tf4213	40	-	20	10	30
To1216	-	2.5	20	10	60
To2215	-	5	20	10	50
To3214	-	7.5	20	10	40
To4213	-	10	20	10	30

Table 4-2 RSF values calculated for various terbium compounds.

Element	Compounds		
	TbF ₃	Tb ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇
Tb	1.49	0.55	0.27
O	—	2.19	2.01
F	0.51	—	—

Table 4-3 Molar ratio of components in the
TbF₃-BaF₂-AlF₃-GeO₂ glass

components	RSF	Glass samples			
		Tf1216	Tf2215	Tf3214	Tf4213
Tb ³⁺	1.24	3.12	5.69	8.74	12.94
Ba ²⁺	1.87	6.25	7.89	6.44	3.68
Al ³⁺	7.45	3.12	3.60	4.31	1.12
Ge ⁴⁺	3.37	18.75	5.80	2.00	0.87
O ²⁻	2.04	37.50	36.38	35.85	30.33
F ⁻	0.57	31.25	40.64	42.66	51.06

minimal residual = 1.55x10⁻⁷

Table4-4 Molar ratio of components in the
Tb₄O₇-BaF₂-AlF₃-GeO₂ glass

components	RSF	Glass samples			
		Tf1216	Tf2215	Tf3214	Tf4213
Tb ³⁺	2.78	3.25	5.14	7.97	8.99
Ba ²⁺	3.90	6.50	7.29	4.39	3.05
Al ³⁺	5.86	3.25	2.52	1.60	1.27
Ge ⁴⁺	1.27	19.51	13.22	9.67	7.36
O ²⁻	3.56	44.72	43.63	33.76	29.87
F ⁻	0.45	22.76	28.19	42.61	49.46

minimal residual = 9.02x10⁻¹⁰

Table4-5 Molar ratio of cations in the TbF₃-BaF₂-AlF₃-GeO₂
glass

cations	RSF	Glass samples			
		Tf1216	Tf2215	Tf3214	Tf4213
Tb ³⁺	0.70	10.00	24.78	40.68	69.52
Ba ²⁺	1.05	20.00	34.31	29.96	19.79
Al ³⁺	4.20	10.00	15.66	20.06	6.02
Ge ⁴⁺	1.90	60.00	25.25	9.30	4.67

minimal residual = 2.53x10⁻⁹

Table4-6 Molar ratio of cations in the Tb₄O₇-BaF₂-AlF₃-GeO₂
glass

cations	RSF	Glass samples			
		To1216	To2215	To3214	To4213
Tb ³⁺	7.38	10.00	18.23	33.72	43.51
Ba ²⁺	10.35	20.00	25.89	18.58	14.74
Al ³⁺	15.55	10.00	8.96	6.77	6.13
Ge ⁴⁺	3.36	60.00	46.92	40.93	35.62

minimal residual = 6.71x10⁻¹⁰

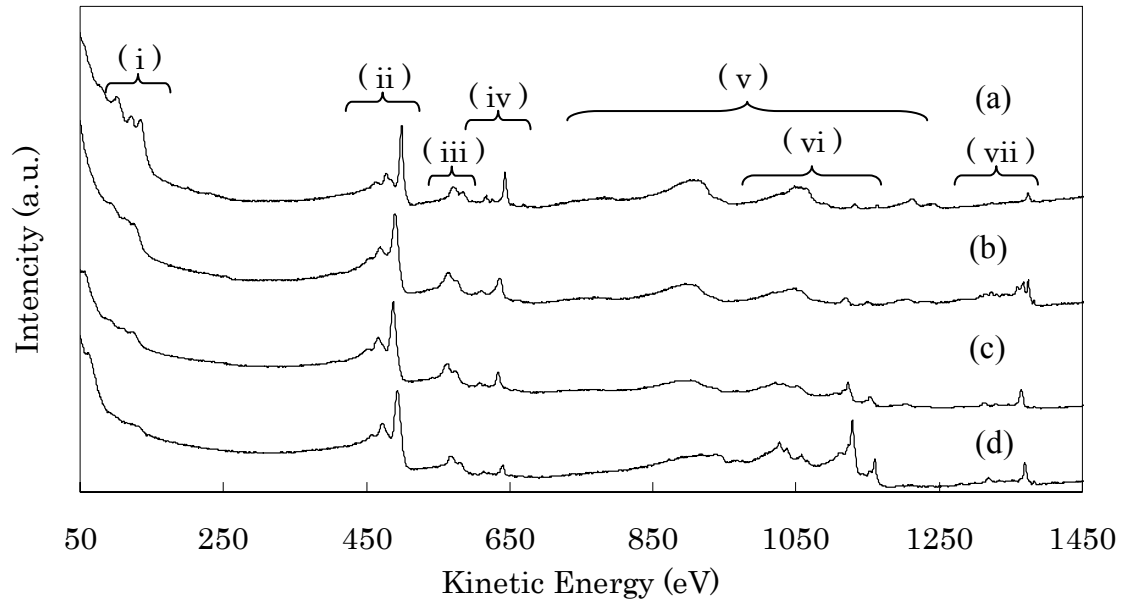


Fig.4-1 AES Spectra of $x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$ [(a) $x = 40$, (b) $x = 30$, (c) $x = 20$, (d) $x = 10$] glasses. (i) Tb-NVV, (ii) O-KLL, (iii) Ba-MNN, (iv) F-KLL, (v) Tb-MNN, (vi) Ge-LMM, (vii) Al-KLL

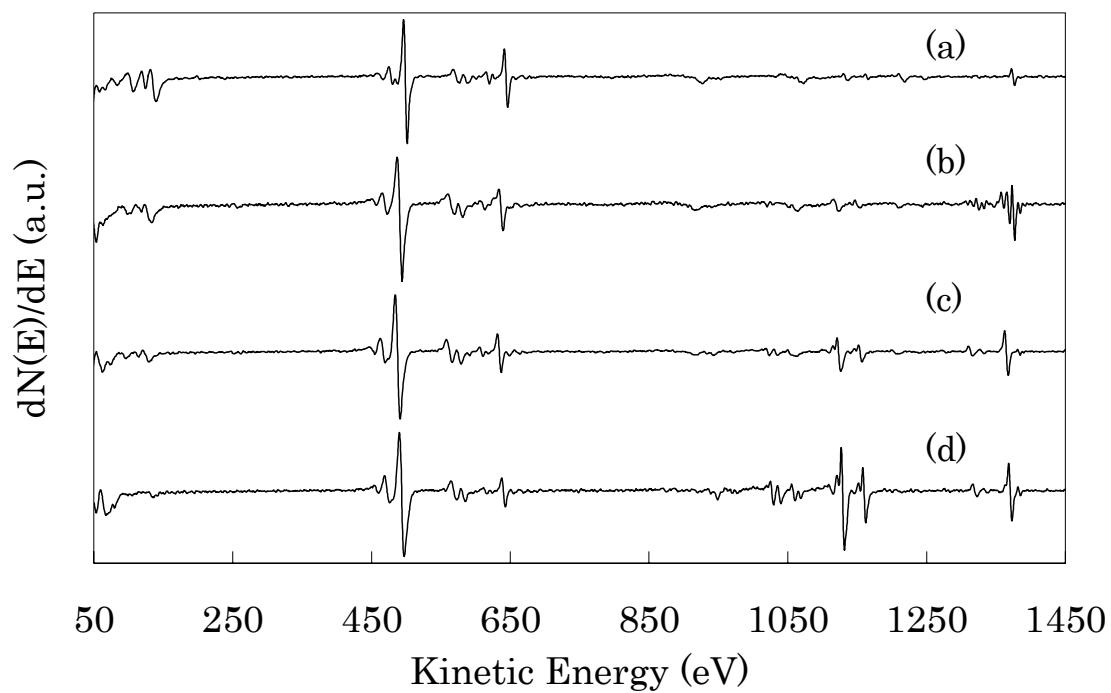


Fig. 4-2 AES Spectra of $x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$ [(a) $x = 40$, (b) $x = 30$, (c) $x = 20$, (d) $x = 10$] glasses in the differentiated form.

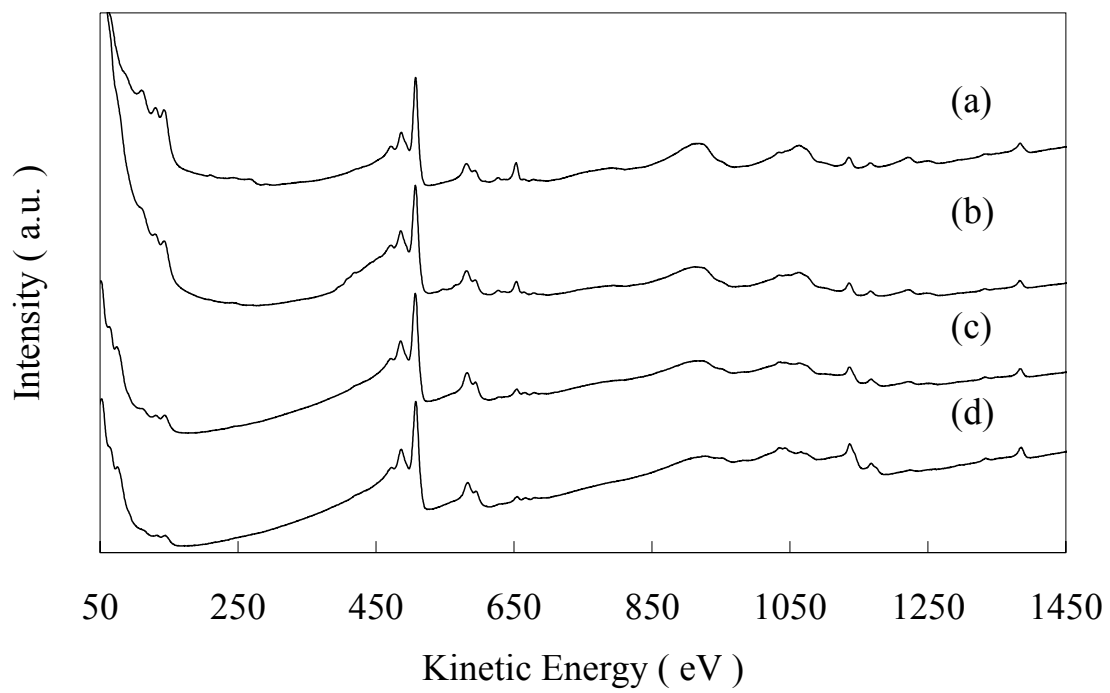


Fig. 4-3 AES Spectra of $y\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}4y\text{)GeO}_2$ [(a) $y = 10$ (b) $y = 7.5$ (c) $y = 5$ (d) $y = 2.5$] glasses.

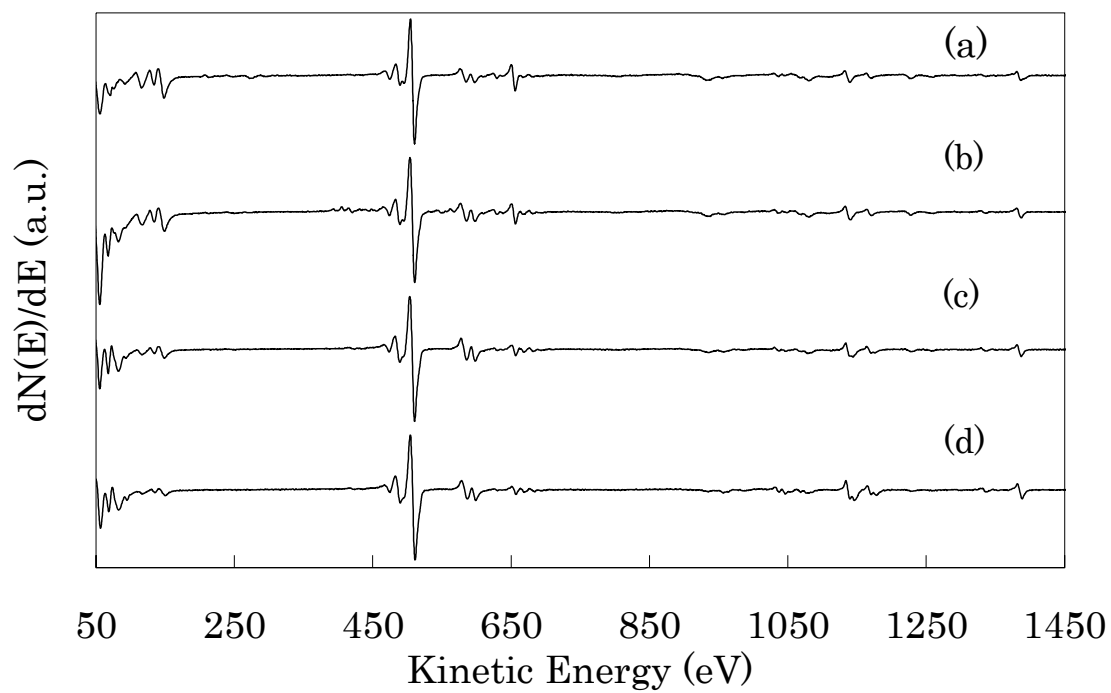


Fig. 4-4 AES Spectra of $y\text{Tb}_4\text{O}_7-20\text{BaF}_2-10\text{AlF}_3-(70-4y)\text{GeO}_2$ [(a) $y = 10$ (b) $y = 7.5$ (c) $y = 5$ (d) $y = 2.5$] glasses in the differentiated form.

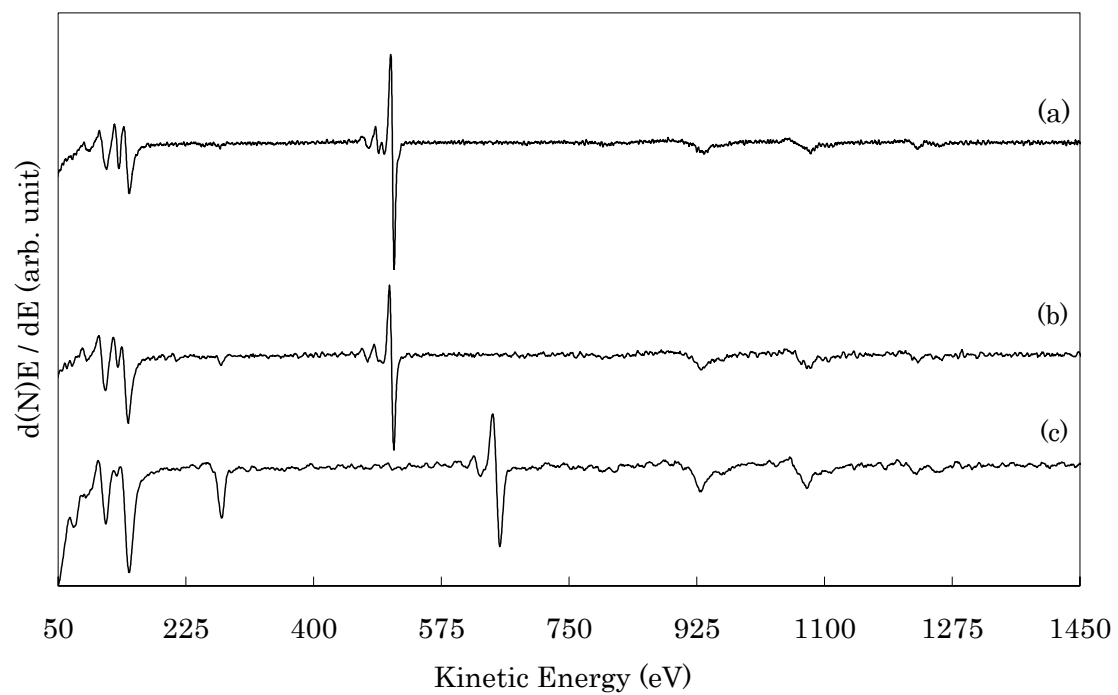


Fig. 4-5. AES spectra of Tb_4O_7 (a), Tb_2O_3 (b) and TbF_3 (c) in the differentiated form.

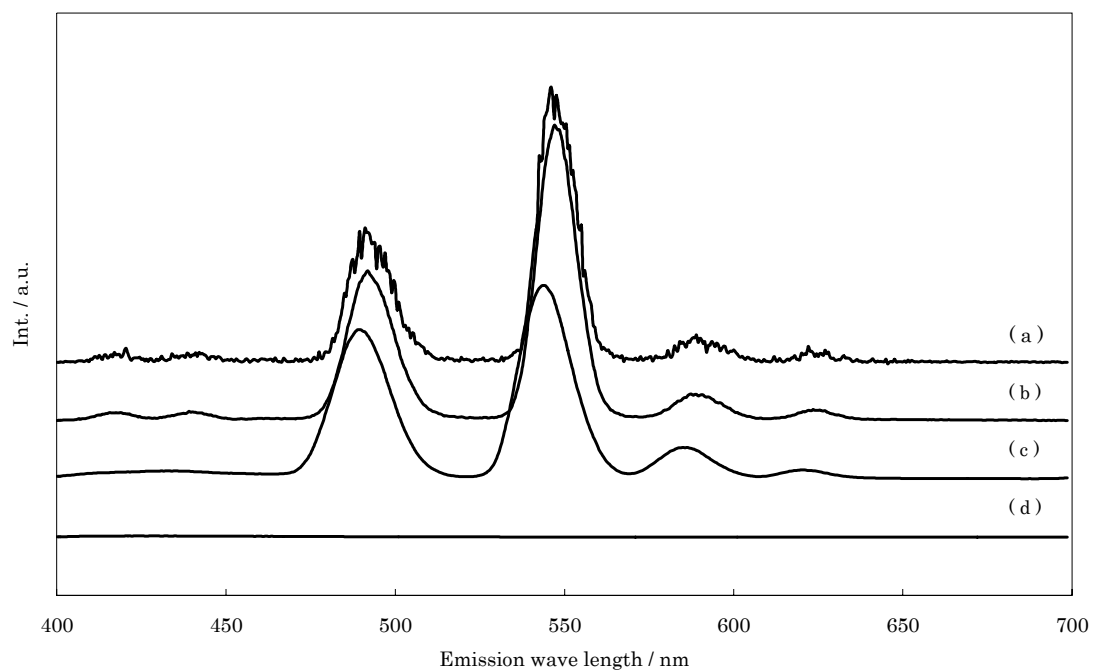


Fig.4-6 Fluorescence spectra of Tf1216 (a), To1216 (b), TbF₃ (c) and Tb₄O₇ (d).

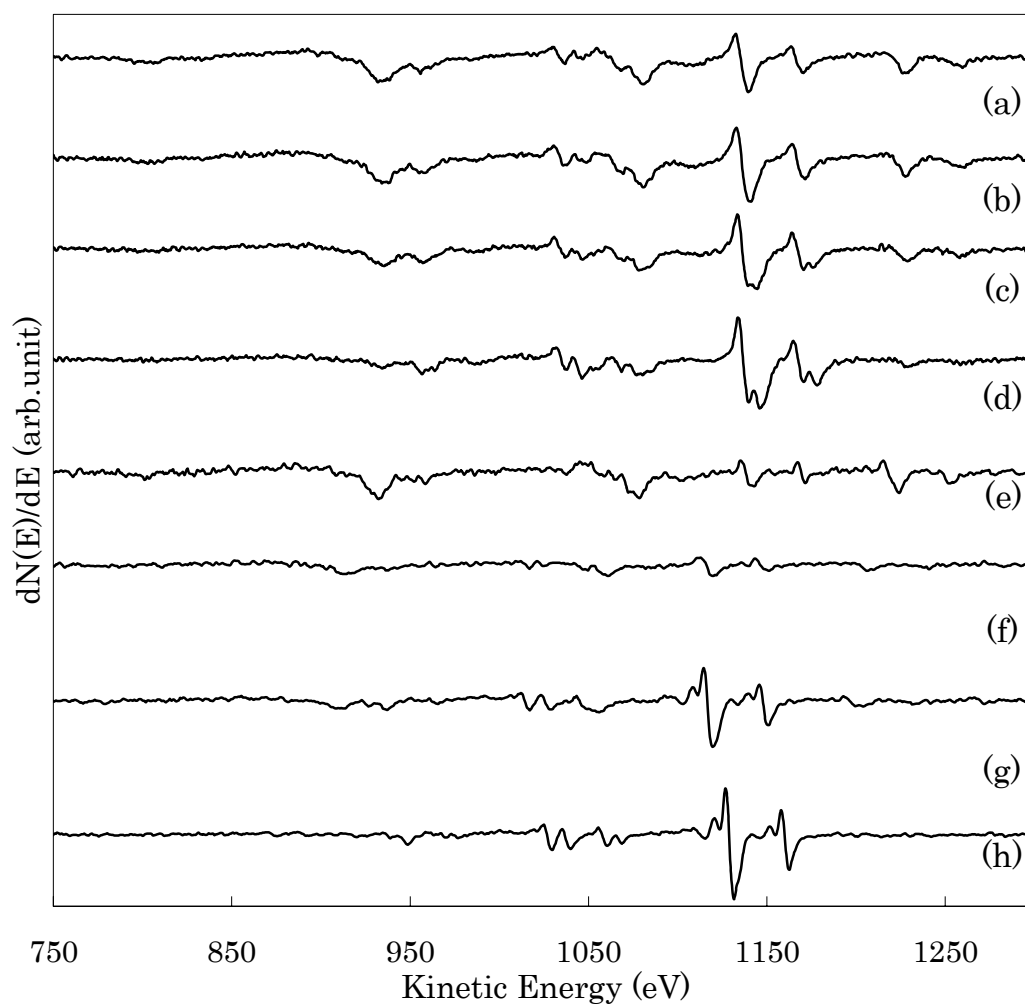


Fig. 4-7 AES spectra between 750 and 1300 eV of $y\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}4y\text{)GeO}_2$ [(a) $y = 10$, (b) $y = 7.5$, (c) $y = 5$, (d) $y = 2.5$] glasses, $x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$ [(e) $x = 40$, (f) $x = 30$, (g) $x = 20$, (h) $x = 10$] glasses in the differentiated form.

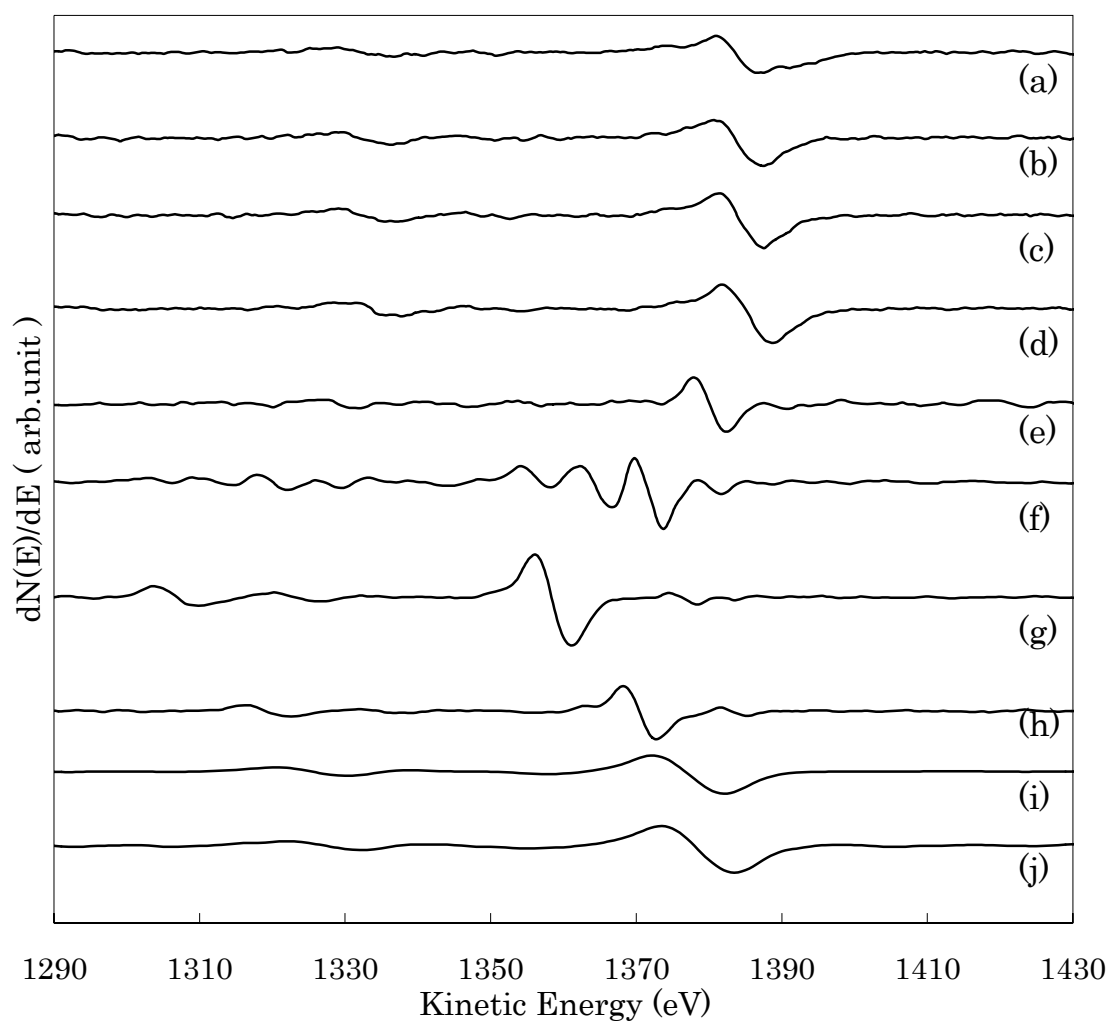


Fig. 4-8 AES spectra between 1290 and 1430 eV of $y\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}4y\text{)GeO}_2$ [(a) $y = 10$, (b) $y = 7.5$, (c) $y = 5$, (d) $y = 2.5$] glasses, $x\text{TbF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}70\text{-}x\text{)GeO}_2$ [(e) $x = 40$, (f) $x = 30$, (g) $x = 20$, (h) $x = 10$] glasses and Al compounds [(i) Al_2O_3 (j) AlF_3] in the differentiated form.

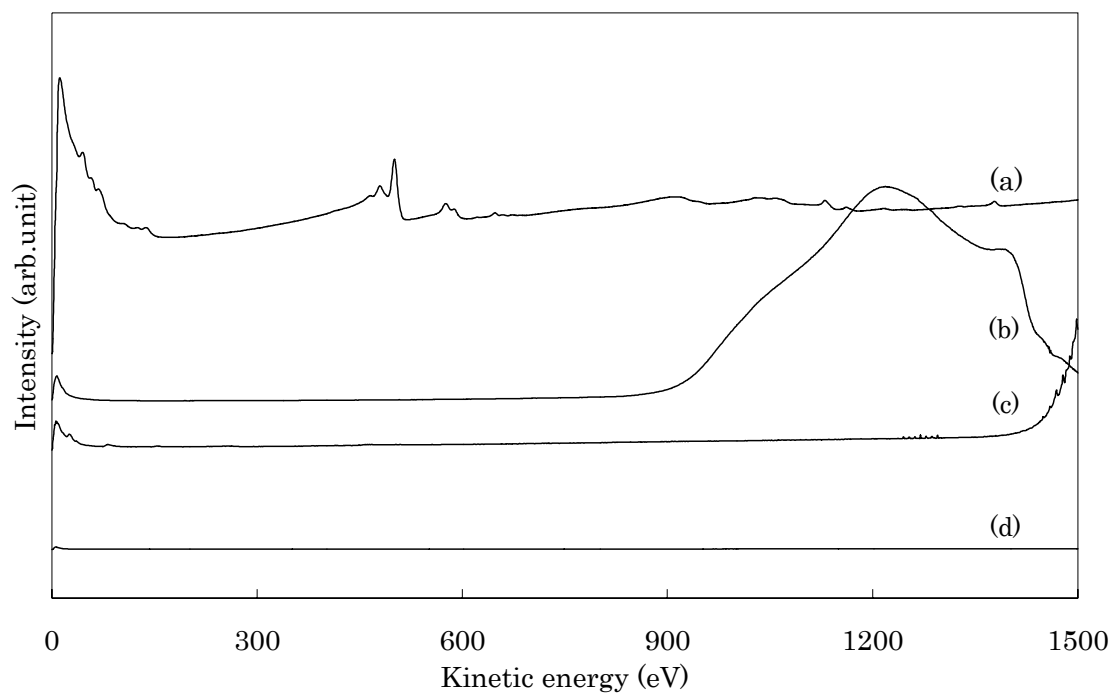


Fig. 4-9. AES Spectra of $5\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}50\text{GeO}_2$ glass when the incident angles of the electron beam were 75° (a); 60° (b); 45° (c) and 0° (d).

第 5 章 酸化フッ化物の表面に対する測定

5-1 緒言

ナノサイズの二酸化チタンは、現在利用可能で最も有望な光触媒の一つである。容易に高活性な触媒反応を達成するためには、良好な液相に分散させることが重要である[5-1～5-3]。しかし、液相では微粒子は凝集する性質があるため、本来の光触媒活性を発現できず、その活性度は低い。これまでの多くの研究では、水中の二酸化チタン粒子の分散安定性に焦点が当てられてきた[5-4～5-6]。TiO₂ ナノ粒子の表面への修飾処理は、二酸化チタン粒子の凝集を最小限に抑えるために有効な方法である[7-9]。有機官能基を有するシランアルコキシドはこの目的のために広く使用されてきた。しかし、分散に必要な界面活性剤はコストが高く、また分散媒が残留することを考慮することも重要である。Al₂O₃ や TiO₂ の金属酸化物粒子は、高極性溶媒中に分散する傾向があり Hamaker 定数によれば、それらの粒子間は例えば溶媒の極性が高いため、低誘電率溶媒で凝集する傾向がある [5-10,5-11]。酸化チタン粒子は、一般に水ではなく、アセトン、エタノールなどの液相ではよく分散する。

多くの研究者が、酸化チタンの光触媒活性について、F₂ ガス以外の種々のフ

ッ素化剤を用いて向上させることができることを報告している[5-12～5-14]。

Park と Choi によると[5-15]、表面フッ素修飾の結果、表面の一部を壊すことで、光触媒活性が改善された、これは電子捕獲サイトが出来たことに因ると考えられる。[5-16～5-18]では、光触媒活性が改善した原因として、F ドーピングがなされた粉末について、表面の酸素の価数などの有益な効果の実現が挙げられる。他には Yu らによる [5-19] NH_4F のようなフッ素源を用いて酸化チタン格子内にフッ化物イオンを組み込んだものが報告されている。しかしながら、二酸化チタンの表面フッ素化は、二酸化チタン粒子中のフッ素含有量に応じてよい影響であったり、悪い影響であったりする。 F_2 ガスを用いた TiO_2 フッ素化による光触媒活性とフッ素含有量との関係性はまだ報告されていない。

本研究室では、 F_2 ガスを用いた表面フッ化は、二酸化チタン粒子に対して水中での分散安定性に有益であることを示している[5-20]。良好な分散安定性を有する F-TiO_2 粒子を 100°C 未満の温度でフッ素ガスを用い合成した。アイデアは互いに反発する静電気力を持たせるために電荷を運べるよう、その表面を改善することで二酸化チタン粒子を安定化させた。

本稿では、種々の有機溶媒中で酸化チタンの分散安定性上の表面フッ素化の効果を経験し、また、フッ素酸化チタンにおける内容と酸化チタンの光触媒活性の関係を調べる。

5-2 実験

5-2-1 フッ素化による TiO_2 サンプルの調製

二酸化チタン粒子（ST-21、アナターゼ、純度 98%）は石原産業合同会社、フッ素ガス（純度 99.5%）はダイキン工業株式会社から供給されたものを使用した。フッ素化装置についての詳細は私たちの前の論文で[5-21,5-22]を参照。フッ素化二酸化チタン（ F-TiO_2 ）は、種々の反応条件下で、 F_2 ガスを用いて直接フッ素化することによって調製した。それぞれ反応温度は 25-200°C、フッ素圧力 1-50 kPa、反応時間は 1 時間とした。

5-2-2 触媒特性

試料の構造及び電気的特性は、粉末 X 線回折（XRD、XD-6100）および X 線光電子分光（XPS、XPS-9010）を用いて調べた。試料の表面形態については走査型電子顕微鏡（SEM、Hitachi Ltd. s-2400）を用いて観察した。BET 表面積は、ASAP2000 用い、窒素吸着により決定した。

5-2-3 分散安定性の測定

粒度分布とゼータ電位プロファイルには zeta-potential/particle-size 測定装置（大塚電子社製、 ELSZ - 2 ）を用いた。測定には、試料粉末を蒸留水、エタノール（ 99.5% 、関東化学）及びアセトン（ 99.0% 、関東化学）に懸濁し行った。懸濁液の pH を 1M の NaOH または HCl 溶液を用いて調整した。種々の溶媒中のサンプルの分散安定性を沈降実験によって決定した。サンプルの調整には、フッ素化二酸化チタン 15 mg を 15 mL の溶媒と混合し、 1 時間超音波処理し懸濁液の調製をおこなった。

5-2-4 光触媒活性の測定

試料の UV-vis 吸収スペクトルは、日立 U- 3900H 分光光度計で測定した。試料の光触媒活性はメチレンブルーの光触媒分解（ MB 、 $C_{16}H_{18}C_1N_3S$ ） [5-23] を用いて評価した。光触媒分解実験には、サンプル 5 mg を濃度が $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のメチレンブルー水溶液 50mL 分散させた。その後、紫外線ランプ（4 W）で 365 nm の光を規定時間照射しその後サンプルから水溶液 3mL を採取し、石英

セルに供給し、日立 U- 3900H 分光光度計で、メチレンブルーの極大吸収波長である 665nm での吸光度を、UV-可視分光計を用いて測定した。メチレンブルーを含有する試料の分解速度は、照射時間ごとに得られたサンプルの吸光度から評価した。

5-3 結果

5-3-1 サンプルの特性

Table 1 にサンプル名、反応条件、全表面積（ BET） 、及びフッ素含有量まとめ、 TiO_2 と F_2 ガスとの種々の反応条件で調製したサンプルを F1- TiO_2 、F2- TiO_2 、F3- TiO_2 、F4- TiO_2 と命名した。フッ素化 TiO_2 粒子の表面領域におけるフッ素含有量は、XPS データから評価した。フッ素化温度及び圧力がたかいほどフッ素含有量が増加した。200°C より高い温度では TiOF_2 の形成が示唆されている。試料の比表面積は BET 法により測定した。フッ素化二酸化チタン試料の BET 表面積は、56.4 m^2/g から 61.3 m^2/g の範囲であった未処理の TiO_2 での 54.6 m^2/g をより明らかに高くなっていた。

反応温度および酸化チタンの結晶構造に F_2 圧力の影響を Fig.5-1 (A) に示す。フッ素化は、室温 (25 °C) で行ったところアナターゼ型酸化チタンの単相のみが観察された。フッ素は、酸化チタンの相のピーク位置に、任意のシフトを引き起こすことはなかった。しかしながら、フッ素圧力を 5.5kPa まで上昇させると Fig.5-1 (B) に示すようにピーク強度の比 (1 0 1) / (2 0 0) は減少した。ピーク強度の比 (1 0 1) / (2 0 0) が変わっていることから、これは、酸化チタンの結晶性が徐々にフッ素置換によって減少することを示す。フッ素原子 (0.133nm) が酸素原子 (0.132nm 程度) と同様であるので置き換えられのではないかと考えられる[5-16]。さらにフッ素化温度を 200°C まで上昇させると $TiOF_2$ に当てはまるいくつかのピークが (●) F_4-TiO_2 で確認できた。

未処理およびフッ素化酸化チタン試料の SEM 像を Fig.5-2 に示す。Fig.5-2 (A) 及び (C) は、20nm のおおよそのサイズを有する二酸化チタン粒子からなる明らかな凝集体が、すべてのサンプルにおいて見出された。二酸化チタン粒子の表面形態に対するフッ素化効果は SEM 画像では検出できなかった。しかし、XPS データは、Fig.5-3 に示すように、二酸化チタン粒子がフッ素化された表面層の存在が確認できた。

Fig.5-3 にサンプルの XPS スペクトルを示す。(A) には F1s を、(B)

には 1 秒間の Ar^+ イオンエッチング後を示す。(C) には Ti2p を (D) には O1s を示す。

Fig.5-3 は、 F1s (A,B) , Ti2p (C), および O1s (D) に未処理およびフッ素化二酸化チタンのスペクトルを示す。すべての結合エネルギーは、 C 1s の 284.8 eV のピークで較正した。 684.3 eV に表れる F1s のピークは、図に示すように、すべてのフッ素処理後の試料において観察された。Fig.5-3 (A) 。しかしながら、Fig.5-3 (B) に示すように、 Ar^+ イオンエッチングの後に 684.3 eV のピークは消失した。 684.3 eV のフッ素は TiO_2 表面に化学結合したものでなく、吸着したフッ素原子をであると推測されるため、それらは容易に低エネルギー Ar^+ イオンエッチング (300 V , 5s) により除去することができる。また、 F1s のピークが非対称である F3-TiO_2 と F4-TiO_2 のサンプルではピークテールが観察された。これは、 F 原子の様々な化学形態が試料中に存在する可能性があることを意味する。したがって、 F3-TiO_2 と F4-TiO_2 の F1s ピークは、図に示すように、ガウス分布を持つ 2 つの分離のピークがデコンボリューションされたものと考えられる Fig.5-3 (A)。 685.2 eV に位置する F1s ピークは TiOF_2 の F 原子に起因するものであった[5-17]。 F4-TiO_2 では明らかな TiOF_2 相や、XRD パターンが現れたので、これは容易に理解できる。 687.2 eV に位置するピーク

は二酸化チタンの酸素がフッ素原子置換したことに起因することがある。(C) に示す Ti2p のスペクトルには Ti(IV)の場合には 2p_{1/2} と 2p_{3/2} のスピンの軌道のスペクトルでそれぞれ 464.9 eV で及び 458.9 eV の結合エネルギーに位置する。しかし、XPS スペクトルにおいて 25℃でフッ素化されたサンプルでは、Ti の 2p_{3/2} のピークは、元の TiO₂ よりも低エネルギーにシフトした。このことは、Ti⁴⁺ (458.9 eV)の原子価状態であることを示し、圧力を上げた F₂-TiO₂ では 457.0 eV に変わった。F₃-TiO₂ の、Ti²⁺に対応する Ti 2p_{3/2} ピークでは 455.2 eV で図では特に明らかである Fig.5-3 (C)。また、反応温度を 200 °Cまで上昇させたときには、TiOF₂ の Ti-F 結合 (461.2 eV) が作られ、F₄-TiO₂ の Ti 2p_{3/2} ピークは高エネルギー側へシフトした。Fig.5-3 (D) の O1s に対応する 530.6 eV のピークを示す。ピーク強度は F₂ 圧力の増加とともに減少した。F₄-TiO₂ の場合、F1s および Ti 2p のピークと同様に、O1s ピークも高エネルギー側へシフトした。この結果は、図に示すように、TiOF₂ の形成に関連すると思われる。

5-3-2 試料の分散安定性

Fig.5-4 は、試料の懸濁液が極性プロトン性溶媒を(B)、アセトンを(C)、極性非プロトン性溶媒としての水(A)およびエタノールに分散させた。保持時間によっ

て、未処理の酸化チタン懸濁液を（a）とした。二酸化チタン粒子はすべての溶媒中で4時間以内に大きな凝集にかわった。エタノール（24.3）、水（78.3）、特により低い誘電率を有するアセトン（20.7）の懸濁液では1時間以内に凝集が観察された[5-10]。一方、フッ素化二酸化チタンでは、全ての溶媒において分散安定性が24時間維持することがわかった。物質の誘電率と双極子モーメントは密接に関連しており、また高い誘電率を有する物質では極性が大きいと考えられる。コロイド懸濁液の安定性は、主にこれらの電荷の反発静電的相互作用により、粒子間（または表面）の力によって支配される。酸化チタンの表面にフッ素が高い電気陰性度と高い酸性度を有するので、 H^+ を解放し O^- ごとに酸化チタン表面の OH^+ を変化させおよび/またはフッ素が電子を取ることによってフッ化物イオンに変化する。すなわち、 $F^- \cdot TiO_2$ の粒子の表面が負に帯電なり、 $F^- \cdot TiO_2$ の粒子間の反発相互作用を高める、Fig.5-6。これにより、表面のフッ化されたものでは粒子 - 粒子相互作用を変化させることができる。しかし、Fig.5-1に示すように二酸化チタン粒子中に $TiOF_2$ が形成すると悪影響を及ぼし、すべての溶媒中での分散安定性に影響を及ぼす可能性がある Fig.5-4。

Fig.5-5 は、粒径（A）およびゼータ電位の表面フッ素化の効果を示す（B）サンプルをそれぞれ、エタノール（◆）、アセトン（▲）、および pH6.5 で一定の水（■）を溶媒とした。温度は $25^{\circ}C$ とした。あらゆる溶媒中でのフッ素化

された TiO_2 の粒子サイズやゼータ電位の平均値は、フッ素化されていない TiO_2 粒子のそれらの値 ($2.5 \times 10^3 \text{nm}$ - 19mV) よりも、それぞれ 11 倍粒径が小さく、1.5 倍ゼータ電位の値が大きかった。したがって、電荷が表面フッ化により増加したため素化粒子は、Fig.5-4 に示すように、粒子間の静電反発力を、作成することができ、静電気力によって凝集に対して安定化することができるということが出来る Fig.5-6 [5-25]。しかしながら、酸化チタンサンプルの分散安定性 (e) は 200°C でのフッ素化は、粒子表面での TiOF_2 膜の形成により減少した。高い電気陰性度を持つフッ素の酸化性が酸化チタン粒子間の反発相互作用を増大させるため、酸化チタン粒子の分散安定性を向上させるためには、フッ素 TiOF_2 形成することなく吸着または部分的に酸化チタンの表面に接合した状態を維持するために、表面フッ化を制御することが重要であるそれは、溶媒中での分散安定性に関連する。

5-3-3 試料の光触媒活性

図 7 に示したように、表面フッ素化は明らかに酸化チタンの UV 可視光吸収特性に影響する。フッ素化された酸化チタンサンプルの吸収スペクトルはバンドギャップ遷移中での紫外可視範囲と赤外範囲で未処理の酸化チタンよりも強く

吸収する。これは、おそらく表面フッ素化が酸化チタンの反応波長領域が可視光に拡大するためである。例えば、図 3 で示したように Ti^{3+} と Ti^{2+} を含む F3-TiO_2 サンプルは伝導帯の端のダウンシフトのために波長に約 500nm 範囲に拡大することができた。しかしながら F4-TiO_2 サンプルの場合、波長範囲は図 7 に示されたように F3-TiO_2 サンプルよりも波長範囲は狭くなる。 TiOF_2 の形成によって生じた表面面積の減少は反応波長範囲に深く影響するかもしれない。未処理の酸化チタンとフッ素化した酸化チタンの光触媒作用を比較するために、MB の分解反応を行い、その結果を図 8 に示した。4 時間後では、フッ素化された酸化チタンでは MB の分解率（73%）であり、未処理の酸化チタンでの MB の分解率（18%）よりもいっそう高い値となった。Yang に提唱されたように、フッ素化された酸化チタンに作られた多数の穴は、多くのヒドロキシラジカルを生産する。フッ素化された酸化チタンの遊離した OH ラジカルの優先形成は、その後メチレンブルー分子を酸化し、吸収された表面近くの MB の量は同時に増加していくだろう。その結果、光触媒作用は表面フッ素化により増す。特に F3-TiO_2 サンプルの光触媒作用は他のサンプルのものよりも勝っていた。なぜなら、 F3-TiO_2 中の Ti^{3+} と Ti^{2+} の伝導帯端は光発生電子を捕え、励起された電子と正孔との間での再結合の割合を導くからである。

5-4 結言

私たちは、 TiO_2 粒子の分散安定性と光触媒作用における表面フッ素化の影響について報告してきた。フッ素化した TiO_2 はフッ素ガスを用いて直接フッ素化によって上手に調合できた。フッ素の含有量 $x(\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x})$ は主に反応温度とフッ素圧力に依存する。室温 (25°C) でフッ素の圧力が 6.7kPa 以下では、フッ素の含有量 x は 0.18 以下にコントロールされ、そしてフッ素は TiO_2 の表面に化学的に吸収された。 200°C では、フッ素の含有量 $x(\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x})$ は 1.10 に増加し、 TiOF_2 の存在は確認された。 TiO_2 の表面に化学的に吸収されたフッ素は分散安定性と光触媒作用の両方に対して良い効果を及ぼすかもしれない。特に TiO_2 の光触媒作用に関して、 Ti^{2+} と Ti^{3+} の原子価の F3-TiO_2 は紫外線範囲を約 500nm に拡大させることができ、そして F3-TiO_2 の光触媒作用は、未処理の TiO_2 のメチレンブルー分解率(18%)よりも 4 倍高い。しかしながら、 200°C で調合された F4-TiO_2 の分散安定性と光触媒作用は TiOF_2 の生成によって悪影響を受けた。それゆえ、 TiO_2 の分散安定性と光触媒作用を考察する時、表面フッ素化の有益な効果を最大限に活用するためにフッ素の含有量 $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_{2x}$ ($0 < x < 0.5$) をコントロールする必要がある。

Table 5-1 Reaction conditions of TiO₂ particles treated with F₂ gas and the fluorine contents (x) in TiO_{2-x}F_{2x}.

sample name	Temperature (°C)	F ₂ pressure (kPa)	Time (h)	Total surface area (BET, m ² / g)	x in TiO _{2-x} F _{2x} ^a
TiO ₂	-	-	-	54.6	0.00
F1-TiO ₂	25	1.3	1	56.4	0.13
F2-TiO ₂	25	6.7	1	31.3	0.18
F3-TiO ₂	25	50.5	1	57.2	0.44
F4-TiO ₂	200	50.5	1	55.9	1.10

^aFluorine contents (x) in TiO_{2-x}F_{2x} were evaluated XPS results shown in Fig.3 .

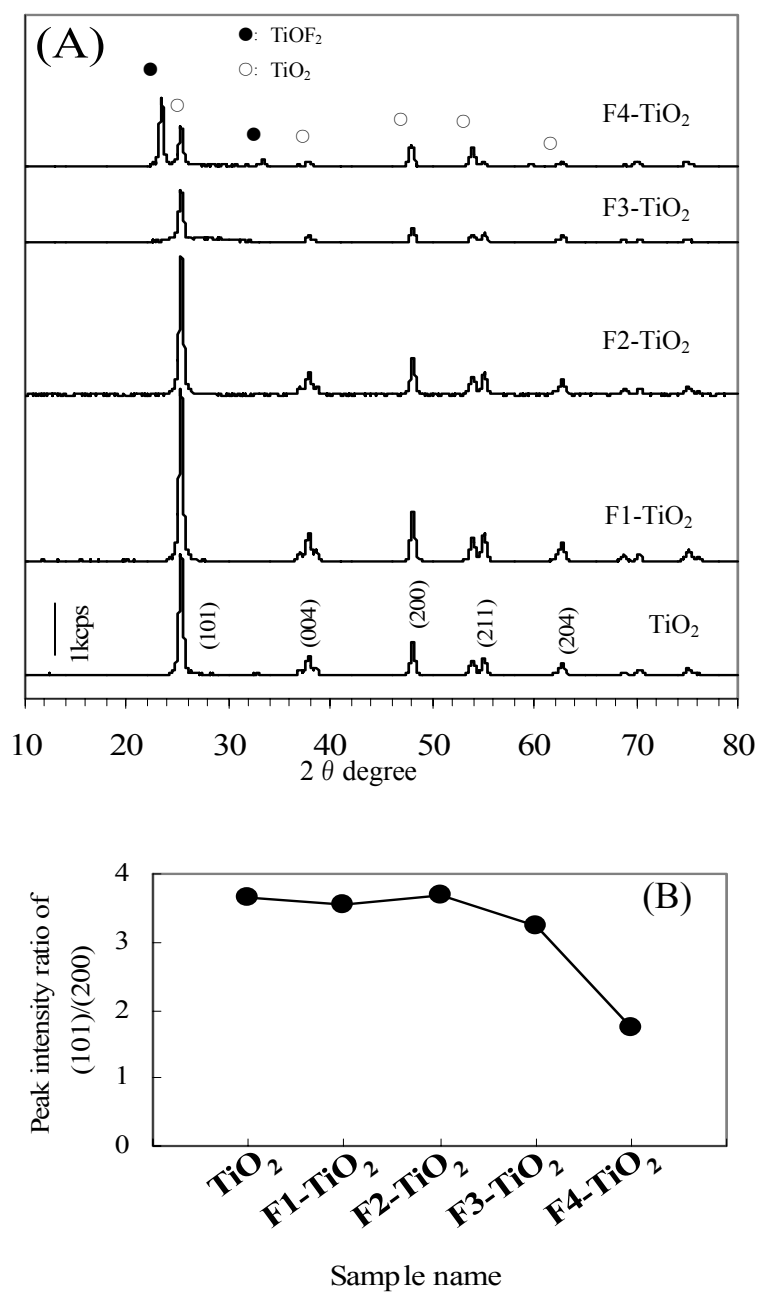


Fig5-1 XRD patterns (A) and peak intensity ratio (B) of (1 0 1) / (2 0 0) in XRD patterns of untreated TiO_2 and fluorinated TiO_2 (F- TiO_2) particles.

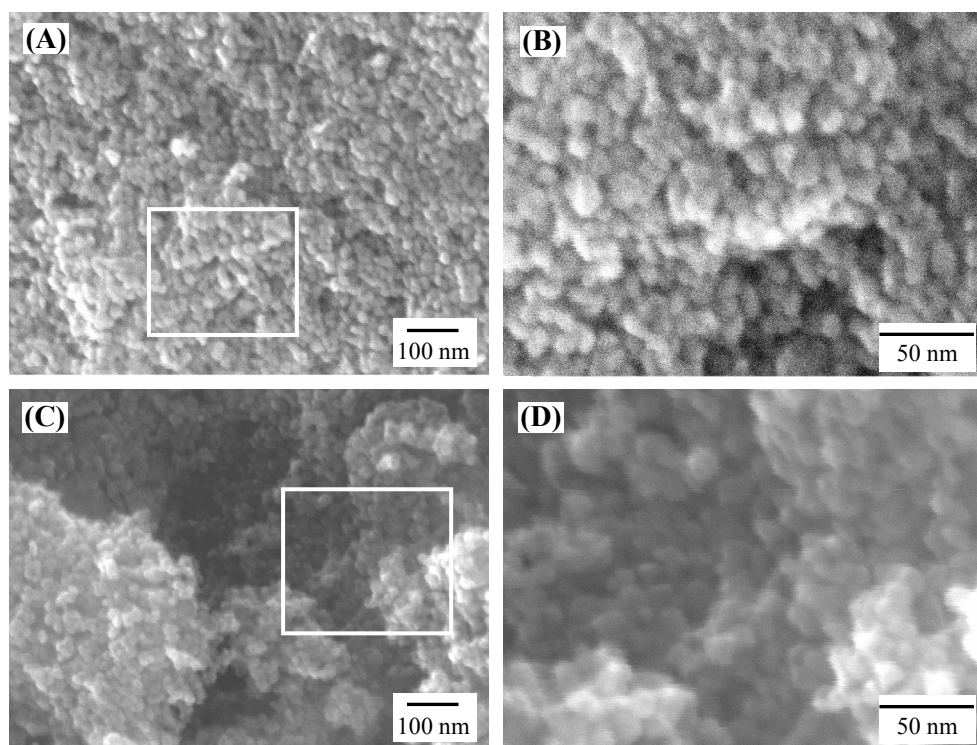


Fig5-2 SEM images of untreated TiO_2 [(A) and (B)] and fluorinated TiO_2 (F4-TiO_2)[(C) and (D)] particles.

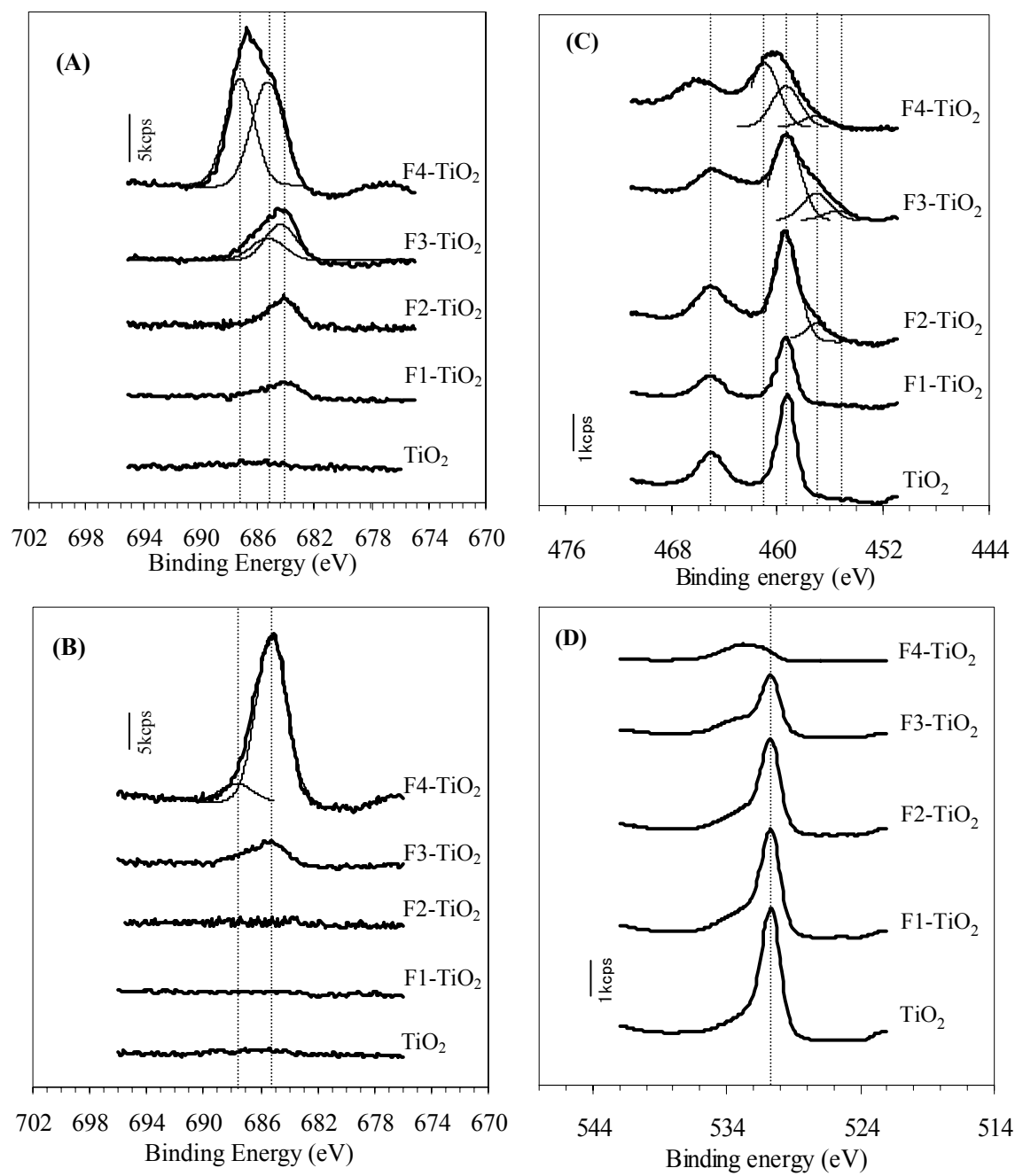


Fig5-3 XPS spectra of F 1s (A), F 1s after Ar^+ ion etching (B), Ti 2p (C) and O 1s (D) for untreated TiO_2 and fluorinated TiO_2 (F1-TiO_2 to F4-TiO_2) particles.

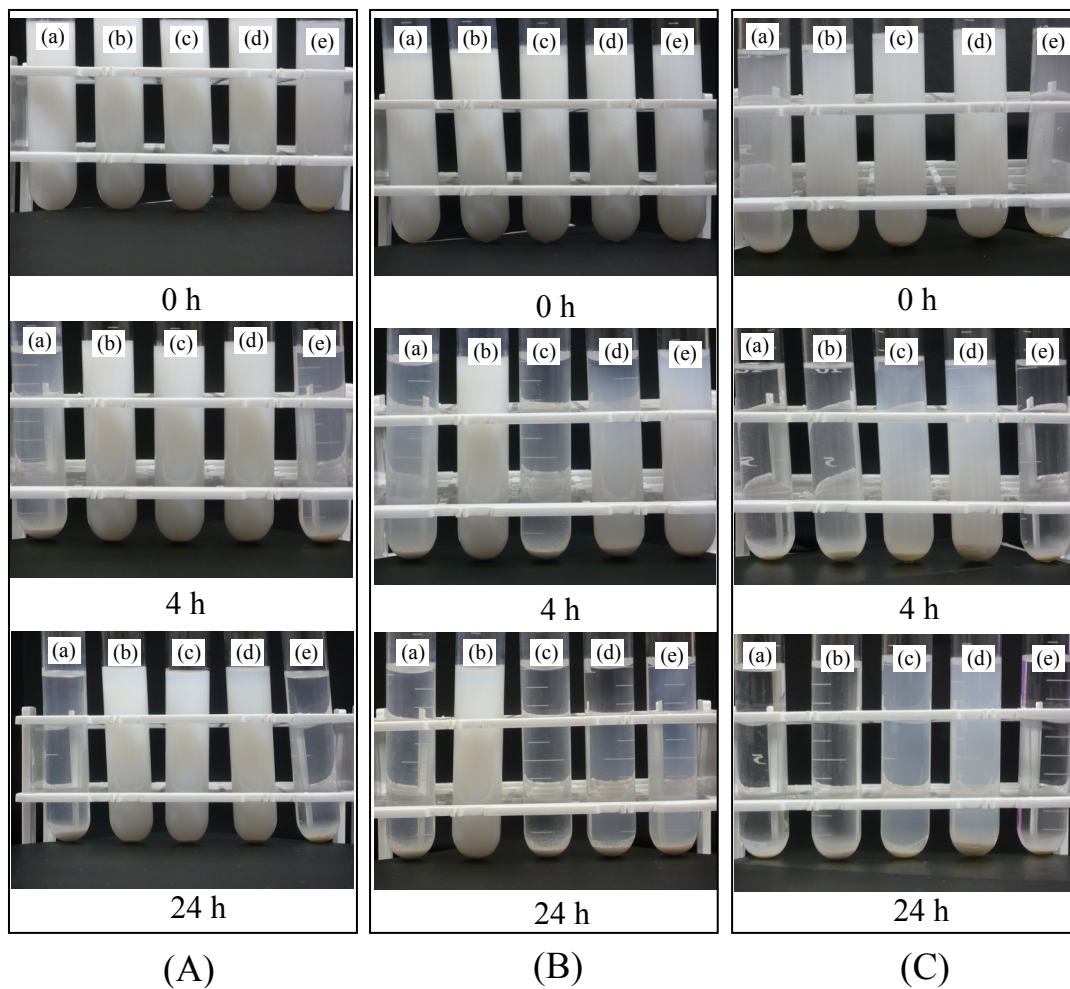


Fig5- 4 Suspension of the dispersed samples in water (A), ethanol (B), and acetone (C) with retention times [(a) TiO_2 , (b) F1-TiO_2 , (c) F2-TiO_2 , (d) F3-TiO_2 , and (e) F4-TiO_2].

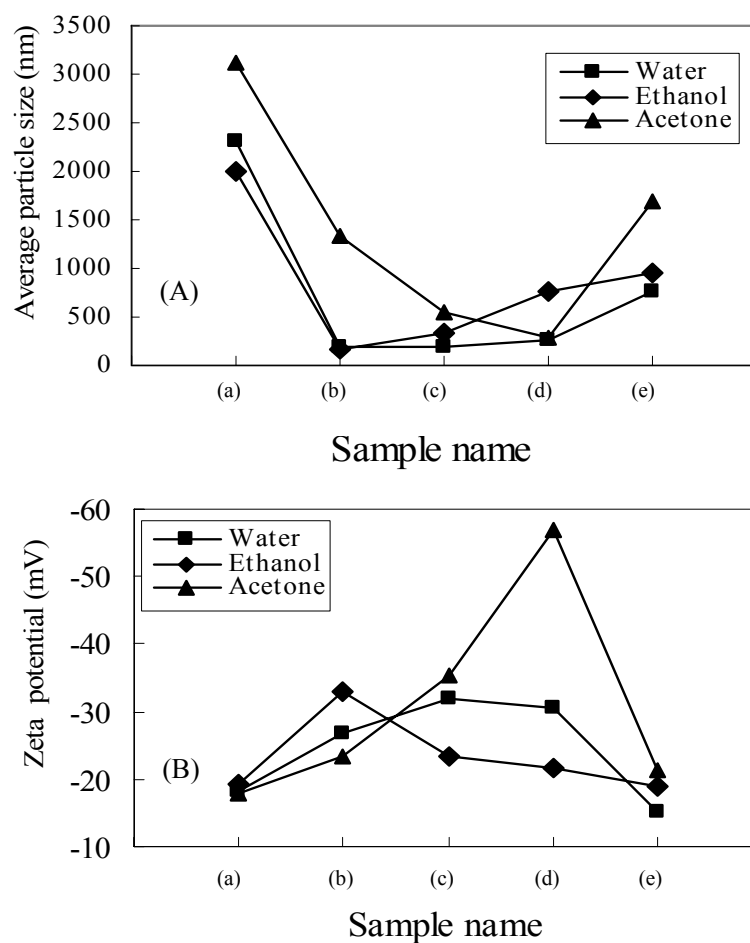


Fig.5-5 Average particle size (A) and zeta potential (B) of untreated and fluorinated TiO_2 particles in various solvents (at pH 6.5) [(a) TiO_2 , (b) F1- TiO_2 , (c) F2- TiO_2 , (d) F3- TiO_2 , and (e) F4- TiO_2].

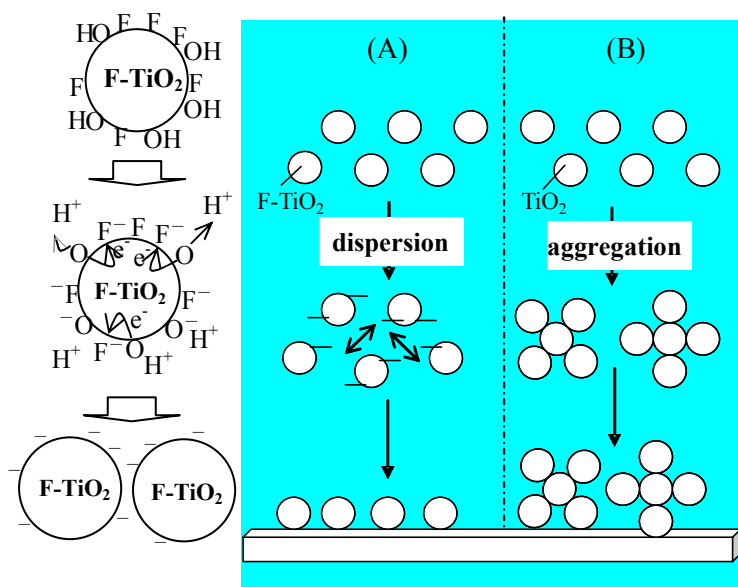


Fig.5-6 Schematic layout of the processes during sedimentation of (A) fluorinated TiO_2 and (B) untreated TiO_2 suspensions.

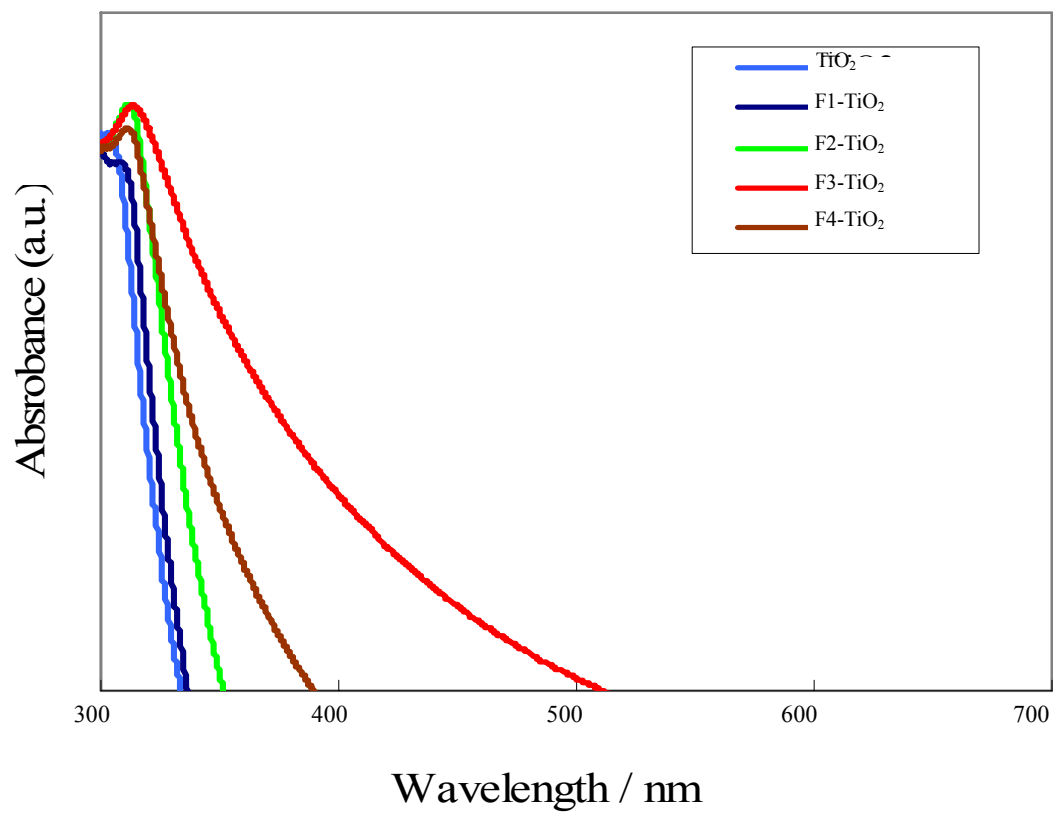


Fig.5-7 UV-vis absorption spectra of various samples. (For interpretation of the references to color in the text, the reader is referred to the web version of this article.)

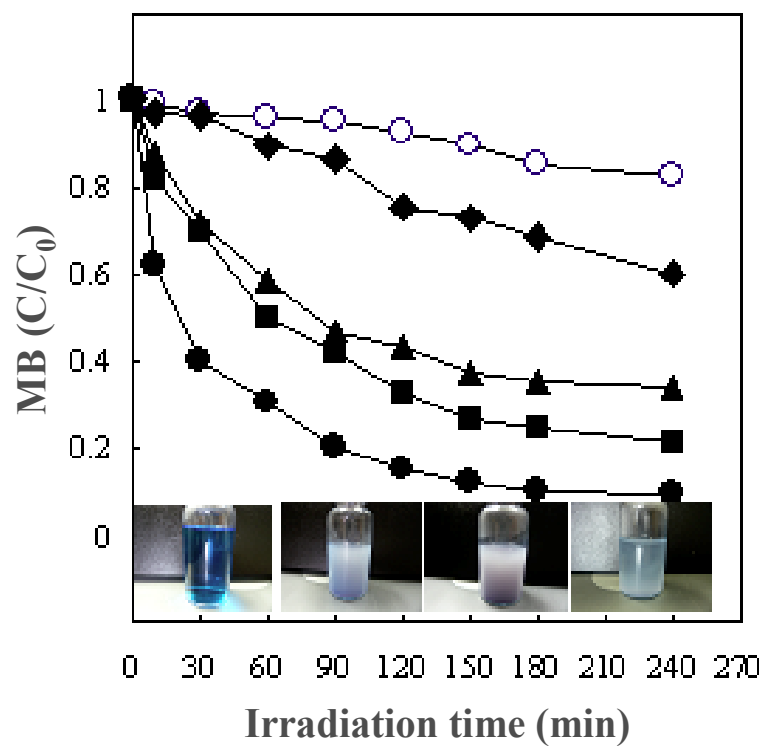


Fig. 5-8 Photocatalytic degradation of methylene blue (MB) with various samples under UV irradiation. [○: TiO₂; ◆: F1-TiO₂; ▲: F2-TiO₂; ●: F3-TiO₂; ■: F4-TiO₂].

参考文献

- [1-1] 作花済夫, ガラス科学の基礎と応用 内田老鶴圃 p27-35(2000)
- [1-2] 平尾一之 那須弘行 田中勝久 共著 “非晶質フォトニクス材料” 裳華房 (2003) p67
- [1-3] S. Nishibu, T. Nishio, S. Yonezawa, M. Takashima, H. Kikuchi, H. Yamamoto Journal of Fluorine Chemistry, Volume 127, Issue 6, June 2007, Pages 821-823
- [1-4] S.Yonezawa, S. Nishibu, M. Leblanc, M. Takashima, Journal of Fluorine Chemistry, Volume 128,(2007) 438-447
- [1-5] T. Nanba, Y. Miura, S. Sakida, Journal of the ceramic society of Japan, 113 (1) 44-50 (2005)
- [1-6] T. Nanba, Journal of the Ceramic Society of Japan 119 [10] 720-725 (2011)
- [1-7] Jhon A. DUFFY Non-Crystalline Solids 109 (1989) 35-39
- [1-8] Jhon A. Duffy J.phys.chem.B 108(2004)7641-7645
- [1-9] E.I. Kamitsos and Y.D. Yiannopoulos J.A. Duffy J.phys.chem 106, 8988-8993(2002)
- [1-10] 数研出版編集部 編 “視覚でとらえるフォトサイエンス化学図録” (株)数研出版 (2003) p212
- [1-11] J. Zemek, P. Jiricek, O. Gedeon, B. Lesiak, A. Joznik Journal of Non-Crystalline Solids 351(2005)1665-1674
- [1-12] 堤 健一 Li 電池・太陽電池開発における AES 化学状態分析の応用 JEOL Application Note, AP100
- [1-13] 堤 健一 AES における絶縁物試料分析法 JEOL Application Note, AP100
- [1-14] 日本表面科学会「新訂版・表面科学の基礎と応用」編集委員会 日本表面科学会創立 25 周年記念 新訂版・表面科学の基礎と応用 (株)エヌ・ティー・

エス (2004) p573

[2-1] Shiori Nishibu , Susumu Yonezawa , Masayuki Takashima
Non-Crystalline Solids 351 (2005) 1239-1245

[2-2] Hiroshi Takahashi , Susumu Yonezawa , Masayuki Takashima
Fluorine Chemistry 129 (2008) 1114-1118

[2-3] S. Nishibu, T. Nishio, S. Yonezawa, M. Takashima, Journal of
Luminescence, Volume 126, Issue 2, October 2007, Pages 365-370

[2-4] 足立吟也 監修 “希土類の材料技術ハンドブック” (株)NTS (2008)
p733

[2-5] 山根正之 安井至 和田正道 国分可紀 寺井良平 近藤敬 小川晋
永 編者 “ガラス光学ハンドブック” 朝倉書店 (1999) p135 p213 p620

[2-6] 小林洋志 著 “発光の物理” 朝倉書店 (2003) p55

[2-7] T. Honma, R. Sato, Y. Benino, T. Komatsu, V. Dimitrov Journal of
Non- Crystalline Solids 272(2000)1-13

[3-1] 桜井弘 編 “元素 1 1 1 の新知識 第 2 版増補版” 講談社 (2013)
p164

[3-2] 日本表面科学会 編 “X 線光電子分光法” 丸善(株) (1999) p156

[4-1] S. Nishibu, T. Nishio, S. Yonezawa, M. Takashima, H. Kikuchi, H.
Yamamoto Journal of Fluorine Chemistry, Volume 127, Issue 6, June 2007,
Pages 821-823

[4-2] Shiori Nishibu , Susumu Yonezawa , Masayuki Takashima
Non-Crystalline Solids 351 (2005) 1239-1245

[4-3] Hiroshi Takahashi , Susumu Yonezawa , Masayuki Takashima
Journal of Fluorine Chemistry, 129 (2008) 1114-1118

[4-4] S. Nishibu, T. Nishio, S. Yonezawa, M. Takashima, Journal of
Luminescence, Volume 126, Issue 2, October 2007, Pages 365-370

[4-5] T. Nanba, Y. Miura, S. Sakida, Journal of the ceramic society of

Japan, 113 (1) 44-50 (2005)

[4-6] J. Zemek, P. Jiricek, O. Gedeon, B. Lesiak, A. Joznik Journal of Non-Crystalline Solids 351(2005)1665-1674

[4-7] S.Nishibu, S.Yonezawa, M.Takashima, Journal of Fluorine Chemistry, Volume 126,(2005) 1048-1053

[4-8] K. Tsutsumi, Y. Nagasawa, and T. Tazawa
Auger Analysis Using Low Angle Incident Electrons.
JEOL News, 42E, No.1, 40, (2007)

[4-9] K. Tsutsumi, Y. Nagasawa, and T. Tazawa
Effective Methods to Prevent Charging in Auger Electron Spectroscopy
JEOL News, 36E, No.1, 66, (2001)

[4-10] K. Tsutsumi, Y. Nagasawa, and T. Tazawa
Journal of Surface Analysis Vol.8 No.2 (2001) 223-228

[4-11] S.Yonezawa, S. Nishibu, M. Leblanc, M. Takashima, Journal of Fluorine Chemistry, Volume 128,(2007) 438-447

[4-12]T.Kawashima, H.Matsui, N.Tanabe, Thin Solid Films, 445, 241(2003)

[4-13] H.Bisht, H.T.Eum, A. Mehrtens, M.A.Aegerter, Thin Solid Films, 351, 109(1999)

[5-1] K.P.S. Parmar, E. Ramasamy, J.W. Lee, J.S. Lee Scripta Materialia, 62 (2010), pp. 223–227

[5-2] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa Nature, 293 (1981), p. 206

[5-3] P.A.M. Hotsenpiller, J.D. Bolt, W.E. Farneth, J.B. Lowekamp, G.S. Rohrer Journal of Physical Chemistry B, 102 (1988), pp. 3216–3226

[5-4] R.A. French, A.R. Jacobson, B. Kim, S.L. Isley, R. Lee Penn, P.C. Baveye Environmental Science and Technology, 43 (2009), pp. 1354–1359[5]

- [5-5] C.C. Li, S.J. Chang, M.Y. Tai *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010), pp. 4008–4010
- [5-6] G. Li, L. Lv, H. Fan, J. Ma, Y. Li, Y. Wan, X.S. Zhao *Journal of Colloid and Interface Science*, 348 (2010), pp. 342–347
- [5-7] Z.M. Yaremko, N.H. Tkachenko, C. Bellmann *Journal of Colloid and Interface Science*, 296 (2006), pp. 565–571
- [5-8] N.G. Hoogeveen, M.A.C. Stuart, G.J. Fleer *Journal of Colloid and Interface Science*, 182 (1996), pp. 133–145
- [5-9] M. Iijima, M. Kobayakawa, H. Kamiya *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2009), pp. 61–65
- [5-10] J. Shibata, K. Fuji, K. Horai, H. Yamamoto *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 27 (2001), pp. 497–501
- [5-11] J. Shibata, K. Fuji, K. Horai, H. Yamamoto *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 28 (2002), pp. 641–646
- [5-12] A. Vijayabalan, K. Selvam, R. Velmurugan, M. Swaminathan *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009), pp. 914–921
- [5-13] A. Hattori, M. Yamamoto, H. Tada, S. Ito *Chemistry Letters*, 27 (1998), pp. 707–708
- [5-14] A. Hattori, K. Shimoda, H. Tada, S. Ito *Langmuir*, 15 (1999), pp. 5422–5425
- [5-15] H. Park, W. Choi *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004), pp. 4086–4093
- [5-16] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N.K. Labhsetwar *Journal of Fluorine Chemistry*, 126 (2005), pp. 69–77

- [5-17] D. Li, H. Haneda, N.K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi *Chemical Physics Letters*, 401 (2005), pp. 579–584
- [5-18] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005), pp. 3293–3302
- [5-19] J. Yu, J.C. Yu, M.K.-P. Leung *Journal of Catalysis*, 217 (2003), pp. 69–78
- [5-20] J.H. Kim, H. Sato, T. Kubo, S. Yonezawa, M. Takashima *Chemistry Letters*, 40 (2011), pp. 230–232
- [5-21] M. Takashima, Y. Nosaka, T. Unishi *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 29 (1992), pp. 691–703
- [5-22] J.H. Kim, H. Umeda, M. Ohe, S. Yonezawa, M. Takashima *Chemistry Letters*, 40 (2011), pp. 360–361
- [5-23] T. Ohno, T. Tsubota, K. Nishijima, Z. Miyamoto *Chemistry Letters*, 33 (2004), pp. 750–751
- [5-24] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang *Chemistry of Materials*, 14 (2002), pp. 3808–3816
- [5-25] D.L. Liao, G.S. Wu, B.Q. Liao *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348 (2009), pp. 270–275
- [5-26] S.Y. Yang, Y.Y. Chen, J.G. Zheng, Y.J. Cu *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007), pp. 86–89